

Gülzower Fachgespräche

Gülzower Fachgespräche Band 21

Workshop
„Aufbereitung von Biogas“
17./18. Juni 2003

Workshop „Aufbereitung von Biogas“ 2003

Herausgeber:

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.
Hofplatz 1 • 18276 Gülzow
Tel.: (0 38 43) 69 30 - 0 • Fax: (0 38 43) 69 30 - 102
E-Mail: info@fnr.de • Internet: <http://www.fnr.de>

Gedruckt auf Papier aus Durchforstungsholz mit Farben auf Leinölbasis



Bundesministerium für
Verbraucherschutz, Ernährung
und Landwirtschaft



Gülzower Fachgespräche: Band 21

Workshop „Aufbereitung von Biogas“

FAL Braunschweig, 17./18. Juni 2003

Herausgegeben von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR),
Hofplatz 1, 18276 Gülzow mit Förderung des Bundesministeriums für Verbraucher-
schutz, Ernährung und Landwirtschaft.

FNR, 2003

Herausgeber:

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.
Hofplatz 1
18276 Gülzow
Tel.: (0 38 43) 69 30-0
Fax: (0 38 43) 69 30-102
E-Mail: info@fnr.de
Internet: <http://www.fnr.de>

Redaktion:

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.
Abt. Öffentlichkeitsarbeit

Gestaltung und Produktion:

tangram documents, Rostock

Alle Rechte vorbehalten.

Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

Inhalt

| | |
|--|----|
| Vorbemerkung der Veranstalter | 5 |
| Notwendigkeit der Biogasaufbereitung, Ansprüche einzelner Nutzungsrouten und Stand der Technik | 7 |
| <i>P. Weiland</i> | |
| Ergebnisse des Biogasmessprogramms zur Biogasqualität landwirtschaftlicher Kofermentationsanlagen | 24 |
| <i>C. Rieger, T. Ehrmann und P. Weiland</i> | |
| Biogasqualität bei Vergärung nachwachsender Rohstoffe | 32 |
| <i>T. Ahrens und P. Weiland</i> | |
| Störstoffe im Biogas | 46 |
| <i>H.-J. Schnell</i> | |
| Anforderungen an die Qualität von Biogas beim Einsatz von Mikrogasturbinen | 53 |
| <i>B. Krautkremer</i> | |
| Anforderungen beim Einsatz von Biogas in Brennstoffzellen | 60 |
| <i>M. Ott und D. Tamm</i> | |
| Kraftstoffe aus Biogas | 71 |
| <i>S. Reher</i> | |
| Anforderung und Voraussetzungen an die Einspeisung in das öffentliche Gasnetz | 78 |
| <i>G. Friedrichs</i> | |
| Einspeisung von Biogas aus Sicht eines Erdgasnetzbetreibers | 84 |
| <i>M. Stricker</i> | |

| | |
|---|-----|
| Voraussetzungen für die Konversion von Biogas zu einem flüssigen Kohlenwasserstoff | 93 |
| <i>M. Claußen</i> | |
| Praktische Erfahrungen mit der Aufbereitung von Biogas | 118 |
| <i>H. Franke</i> | |
| Gasaufbereitung mittels Druckwechseladsorption | 127 |
| <i>A. Schulte-Schulze Berndt</i> | |
| Gasaufbereitung mittels nasser Gaswäsche in Schweden | 144 |
| <i>W. Tentscher, M. Jansson</i> | |
| Gasaufbereitung mittels Tieftemperaturrektifikation | 160 |
| <i>R. Boback</i> | |
| Mikrobiologische Entschwefelung von Biogas | 169 |
| <i>S. Prechtel, R. Schneider, T. Anzer, M. Faulstich</i> | |
| Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung | 184 |
| <i>T. Gabriel, T. Gottschau</i> | |

Vorbemerkung der Veranstalter

Die Erzeugung und Nutzung von Biogas erfuhr in den letzten Jahren einen fulminanten Aufstieg. Zum Einen gelang der Biogas-Technologie dank des technischen Fortschritts bei den Fermentations- und Aufbereitungsverfahren der Quantensprung hin zu verlässlichen Anlagenkonzepten. Zum Zweiten können Anlagen, zugeschnitten auf die jeweiligen Anforderungen im landwirtschaftlichen Betrieb, heute in modularer Bauweise gefertigt und damit kostengünstig angeboten werden. Darüber hinaus wurde durch die Verbesserung der ordnungspolitischen Rahmenbedingungen die Nutzung dieser Technologien attraktiver gestaltet. Während das Marktanzreizprogramm „Erneuerbare Energien“ Investitionen unterstützt, sorgt das Erneuerbare-Energien-Gesetz für Verlässlichkeit bei der Abnahme des Ökostroms, des wichtigsten Produkts einer Biogas-Anlage.

Motiviert durch diese Rahmenbedingungen erfreut sich Biogas als Energiequelle gerade im landwirtschaftlichen Bereich enormem Zuspruchs. So arbeiten in Deutschland zurzeit mehr als 2.000 Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung von über 250 Megawatt.

Damit ist das Potenzial der Energiegewinnung aus Biogas jedoch bei Weitem nicht ausgereizt. Deshalb setzt die FNR im Bereich der Biogas-Forschung neue Schwerpunkte mit dem Ziel, die Nutzung des Biogases variabler zu ermöglichen, die Energieerzeugung effizienter zu gestalten und die Energiegestehungskosten zu senken. Hier zeichnen sich eine Reihe neuer Optionen und alternativer Verwendungsmöglichkeiten für Biogas ab. Die Verstromung von Biogas in Brennstoffzellen oder Mikrogasturbinen und die Einspeisung von Biogas in öffentliche Gasnetze gehören ebenso dazu wie die Nutzung von Biogas als Kraftstoff.

Eines eint diese neuen Entwicklungen: Die bislang praktizierten Gas-aufbereitungs- und -reinigungsvorgänge tragen den neuen Anforderungen nicht in ausreichendem Maße Rechnung.

Folgerichtige Aufgabe des Workshops „Aufbereitung von Biogas“, den die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) und die Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) gemeinsam am 17. und 18. Juni in Braunschweig durchgeführt haben, war die Erörterung neuer Aufbereitungsmöglichkeiten für Biogas. Ausgehend von den Anforderungen an das Biogas bei den unterschiedlichen Nutzungskonzepten wurden die gängigen und zukünftigen Möglichkeiten der Gasaufbereitung und -reinigung vorgestellt und diskutiert.

Wir freuen uns, die Beiträge im Rahmen der Schriftenreihe „Gülzower Fachgespräche“ der FNR einer breiten Fachöffentlichkeit zugänglich machen zu können.

Dr.-Ing. A. Schütte

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

Prof. Dr. P. Weiland

FAL Braunschweig

Notwendigkeit der Biogasaufbereitung, Ansprüche einzelner Nutzungsrouten und Stand der Technik

P. Weiland

Institut für Technologie und Biosystemtechnik

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig

1 Einleitung

Der wachsende Bestand landwirtschaftlicher Biogasanlagen, der Mitte 2003 die Zahl von 2000 Anlagen überstiegen hat, macht deutlich, dass sich die Biogaserzeugung nicht nur zu einem neuen Einkommenszweig der Landwirtschaft entwickelt, sondern auch einen steigenden Beitrag zur nachhaltigen Energieversorgung und zum Schutz des Klimas leistet. Im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energieträgern bietet Biogas besonders vielfältige Möglichkeiten der Nutzung, da es zum Heizen und Kühlen, zur Stromerzeugung sowie als gasförmiger Kraftstoff und über die GTL-Technologie als flüssiger Kraftstoff eingesetzt werden kann. Voraussetzung für die breite Anwendung von Biogas ist die Anpassung der Gasqualität an die jeweilige Nutzungsrouten. Bei einer Aufbereitung bis auf Erdgasqualität können nicht nur sämtliche für Erdgas entwickelten Aggregate und Maschinen genutzt werden, sondern das Gas kann ebenso stofflich verwertet werden. Darüber hinaus stellen verschiedene neu entwickelte Nutzungstechnologien, die sich durch einen hohen Wirkungsgrad und diverse Betriebs- und Umweltvorteile auszeichnen, wie z.B. Brennstoffzellen, erhöhte Anforderungen an die Gasqualität.

Für eine effiziente Nutzung von Biogas gewinnen Aufbereitungsverfahren daher eine steigende Bedeutung. Auf die Zusammensetzung von Biogas, die spezifischen Anforderungen unterschiedlicher Nutzungsrouten

ten und die verfügbaren Techniken zur Gasaufbereitung wird nachfolgend näher eingegangen.

2 Zusammensetzung und Eigenschaften von Biogas

Beim anaeroben Abbau sind neben den unmittelbar an der Methanbildung beteiligten Mikroorganismen stets weitere Organismen zugegen, die in Konkurrenz zu den Methanbildnern den Stoffumsatz einzelner Substrate durchführen, der gegenüber der Methanbildung häufig energetisch bevorzugt abläuft. So werden z. B. Nitrat und Sulfat aufgrund ihrer Funktion als Elektronenakzeptoren bei der anaeroben Oxidation energetisch gegenüber der Methanbildung bevorzugt, so dass in Gegenwart von Denitrifikanten bzw. Desulfurikanten Nitrat zu Ammoniak und Sulfat zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, bevor aus Kohlendioxid und Wasserstoff Methan gebildet wird. Biogas enthält neben den Hauptkomponenten Methan und Kohlendioxid bei Einsatz realer Substrate daher auch stets weitere Stoffwechselprodukte in geringer Konzentration. Hinzu kommt, dass durch die Biogasbildung leicht flüchtige Stoffe, die im Substrat vorliegen oder im Zuge des anaeroben Abbaus gebildet werden, aus dem Gärsubstrat ausgestrippt werden und sich folglich in der Gasphase anreichern. Daher enthält Biogas neben dem nutzbaren Methan eine Reihe an Begleitkomponenten, die je nach Nutzungsrouten für das Wertungssystem schädlich sind, die Nutzungseffizienz vermindern, zu unzulässigen Schadgasemissionen führen oder eine Vermischung mit anderen gasförmigen Energieträgern nicht zulassen. Die typischen in Biogas anzutreffenden Komponenten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

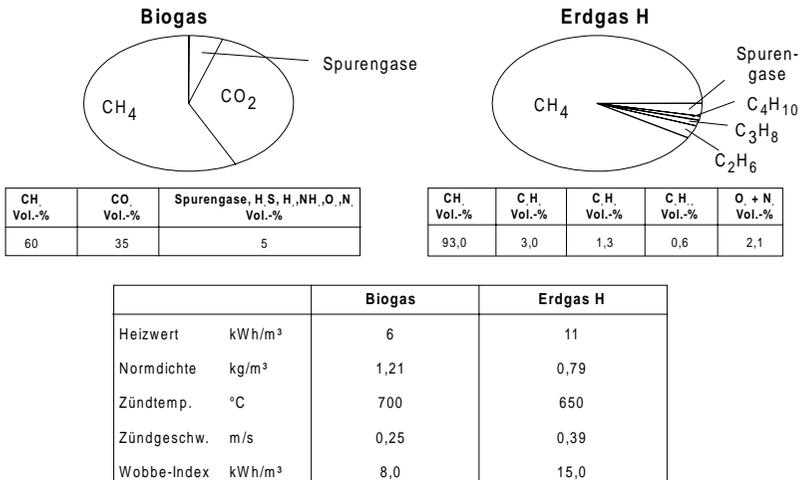
Je nach Art und Herkunft der Substrate können im Biogas fernerhin Kohlenmonoxid, höhere Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenstoffverbindungen, Siloxane und weitere flüchtige Verbindungen enthalten sein, die spezifische Störungen bei einzelnen Anwendungsrouten verursachen. So führen Siloxane, die in der Regel nur bei außerlandwirtschaftlichen Abfällen im Biogas vorkommen, bei der thermischen Verbrennung in Motoren oder der katalytischen Verbrennung in Brennstoffzellen zur Bildung von Siliziumoxiden, die eine mechanische Zerstörung der Aggregate zur Folge haben.

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, bewirken die unerwünschten Komponenten im Biogas vor allem eine Verschlechterung von Brennwert und

Tabelle 1: Typische Inhaltsstoffe von Biogas

| Komponente | Gehalt | Wirkung |
|------------------|----------------|---|
| CH ₄ | 50 - 75 Vol.-% | - brennbare Biogaskomponente |
| CO ₂ | 25 - 50 Vol.-% | - vermindert Brennwert und Zündverhalten - fördert Korrosion - schädlich für alkalische Brennstoffzelle (AFC) |
| H ₂ S | 0 - 5.000 ppmV | - Korrosion in Aggregaten und Rohrleitungen - SO ₂ -Emissionen nach Verbrennung - Katalysatorgift (Reformer, Brennstoffzelle) |
| NH ₃ | 0 - 500 ppmV | - vermindert Zündverhalten - schädlich für Brennstoffzellen - NO _x -Emissionen nach Verbrennung |
| Wasserdampf | 1 - 5 Vol.-% | - Korrosion in Aggregaten und Rohrleitungen - Kondensat beschädigt Instrumente und Aggregate - bei Frost Gefahr der Vereisung von Rohrleitungen und Düsen |
| Staubpartikel | > 5 µm | - verstopft Düsen und schädigt Brennstoffzellen |
| N ₂ | 0 - 5 Vol.-% | - vermindert Brennwert und Zündverhalten |

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eigenschaften von Biogas und Erdgas



Zündverhalten, die sauren Gaskomponenten (CO₂, H₂S) und Wasserdampf fördern die Korrosion in Rohrleitungen und Nutzungsaggregaten, und Schwefelwasserstoff sowie andere Schwefelverbindungen führen zu

einer irreversiblen Vergiftung von Katalysatoren. Daher ist für katalysierte Umwandlungsprozesse, wie sie in Reformern und Brennstoffzellen stattfinden, stets eine nahezu vollständige Abtrennung sämtlicher Schwefelkomponenten unumgänglich /1/.

Einen Vergleich der durchschnittlichen Eigenschaften und Zusammensetzung von Biogas und Erdgas zeigt Tabelle 2 /2/. Aufgrund der nicht-brennbaren Gaskomponenten im Biogas weicht der Heizwert, die Zündtemperatur, die Zündgeschwindigkeit und der Wobbe-Index (Verhältnis von Heizwert zu rel. Dichte) erheblich von den für Erdgas festgelegten Kennwerten ab, so dass die für Erdgas entwickelten Aggregate nur anwendbar sind, wenn der Methangehalt des Biogases durch Abtrennung des Kohlendioxids entsprechend angehoben wird.

Je nach Nutzungsrouten besteht die Gasaufbereitung daher entweder allein aus der Abtrennung einzelner Schadgaskomponenten oder aus der Kombination von Gasreinigung und Methan-anreicherung bis hin zur Produktion eines Gasgemisches mit standardisierten Qualitätsmerkmalen.

3 Anforderungen an unterschiedliche Nutzungssysteme

Die einzelnen Verwertungssysteme stellen ganz unterschiedliche Anforderungen an die Gasqualität. Die Qualitätsanforderungen werden im wesentlichen bestimmt durch:

- Emissionsgrenzwerte für die Verbrennungsgase (TA-Luft)
- Korrosionsverhalten der eingesetzten Werkstoffe für Gastransport, -lagerung und -nutzung
- Standfestigkeit von Betriebsmitteln (Motoröl)
- Empfindlichkeit von Katalysatoren gegenüber Katalysatorgiften
- Querschnitte von Düsen und Spalten in Motoren, Turbinen und Brennstoffzellen (Gefahr der Verstopfung durch Partikel)
- Qualitätsstandards von zertifizierten Kraftstoffen und gasförmigen Energieträgern
- Funktionsverhalten bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (Vereisung)

Die wichtigsten Aufbereitungsstufen der derzeit genutzten Anwendungstechniken zeigt Abbildung 1.

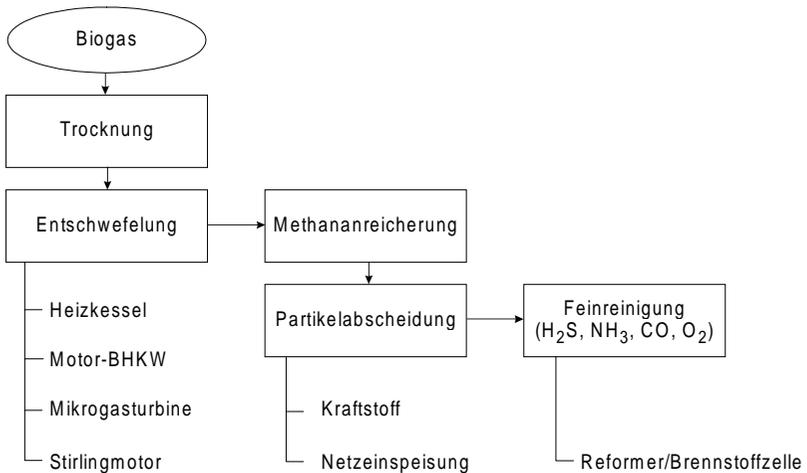


Abbildung 1: Gasaufbereitung bei unterschiedlichen Nutzungsrouten

Sämtliche Nutzungsrouten erfordern eine Gastrocknung und Entschwefelung, da die Kombination beider Stoffe zur Bildung einer korrosiven sauren Lösung führt, die zur Zerstörung der Nutzungsaggregate führen würde. Der notwendige Grad der Biogastrocknung und Entschwefelung ist bei der rein thermischen Verwertung in Heizkesseln am geringsten. Die Grenzwerte für H₂S orientieren sich häufig allein an den einzuhaltenden Grenzwerten für das im Abgas nach Verbrennung vorliegende SO₂. Wesentlich höhere Anforderungen stellen Blockheizkraftwerke, die mit Gasmotoren, Zündstrahlmotoren, Mikrogasturbinen oder Stirlingmotoren betrieben werden. Bei motorischer Verwertung ist in der Regel ein H₂S-Gehalt von 200-250 ppmV einzuhalten, um die Garantiebedingungen der Hersteller zu erfüllen. Höhere H₂S-Gehalte von bis zu 2000 ppmV werden von einzelnen Motortypen toleriert, die jedoch teure Sonderwerkstoffe verwenden und spezielle Motoröle erfordern.

Neuerdings wird neben der Entschwefelung auch die Abtrennung von Ammoniak aus dem Biogas angestrebt, die zu einer Verbesserung der Standzeit von Motoren um bis zu 10 % sowie zu einer geringen Verbesserung des elektrischen Wirkungsgrades (< 2 %) führen soll. Bei den hier zugrunde liegenden Versuchen wurde der NH₃-N-Gehalt des Rohgases, der bei 100-200 ppmV lag, durch eine saure Wäsche vollständig eli-

miniert /3/. Bisher liegen jedoch zu wenige Praxisdaten vor, die eine abgesicherte Bewertung ermöglichen.

Für die Nutzung von Biogas als Kraftstoff sowie für die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz ist eine wesentlich intensivere Gastrocknung und Entschwefelung notwendig, da die für Erdgas definierten Anforderungen erfüllt sein müssen. So muss bei Nutzung als Kraftstoff sichergestellt sein, dass auch bei tiefen Außentemperaturen eine Verstopfung von Düsen durch Eisbildung nicht auftreten kann. Der Wassergehalt darf daher gemäß der schwedischen Spezifikation einen Wert von 32 mg/Nm³ nicht übersteigen, um bis zu einer Temperatur von - 30 °C eine Kondensation von Wasser und eine Vereisung von Düsen zu vermeiden. Im Vergleich zur motorischen Verwertung in Blockheizkraftwerken muss der Schwefelgehalt wesentlich stärker, auf einen Gehalt von < 5 mg/Nm³, reduziert werden, da Bifuel-Fahrzeugmotoren auf Erdgasqualität abgestimmt sind. Da der Methangehalt > 96 % betragen sollte, ist eine weitgehende Abtrennung des Kohlendioxids bis auf einen Restgehalt < 3 Vol.-% erforderlich. Wichtig ist fernerhin eine Abscheidung von Feststoffpartikeln > 1µm, um ein Verstopfen von Düsen zu vermeiden /4/. Die bei Fahrzeugbetankung mit Biogas einzuhaltenden Qualitätsanforderungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Qualitätsanforderungen an Biogas bei Nutzung als Kraftstoff

| | | |
|---------------------|-----------------------|-------------------|
| Methan | [Vol.%] | ≥ 96 |
| Kohlendioxid | [Vol.-%] | ≤ 3 |
| Sauerstoff | [Vol.-%] | ≤ 0,5 |
| Schwefelwasserstoff | [mg/Nm ³] | ≤ 5 |
| Staub | [µm] | ≤ 1 |
| Feuchte | | Taupunkt: - 30 °C |

Für die Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz, die bisher aufgrund der fehlenden rechtlichen Absicherung des Netzzugangs und der Gasvergütung noch nicht von praktischer Bedeutung ist, orientieren sich die Anforderungen an der Erdgasqualität des lokalen Netzes. Die Qualitätsanforderungen bezüglich der Schadgase sind mit denen des Biogas-Kraftstoffs vergleichbar, jedoch werden je nach Erdgasnetz unterschiedliche

Tabelle 4: Brenntechnische Kenndaten von Rohbiogas, Methan, Erdgas L und Erdgas H

| Gasart | CH ₄ -Gehalt | Heizwert H ₁ kWh/m ³ | Wobbe-Index W ₁ kWh/m ³ |
|----------|-------------------------|---|--|
| Biogas | 60 | 6,0 | 8,1 |
| Erdgas L | 82 | 9,0 | 12,4 |
| Erdgas H | 93 | 11,0 | 15,0 |
| Methan | 100 | 10,0 | 14,8 |

Anforderungen an den Methangehalt gestellt. Zu unterscheiden ist zwischen Erdgas L und Erdgas H. Bei Erdgasnetzen mit L-Qualität beträgt der Methananteil nur ca. 82 Vol.-%, während bei Erdgas H ein Methangehalt von 93 Vol.-% üblich ist. Die brenntechnischen Eigenschaften, die vor allem durch den Heizwert und den Wobbe-Index charakterisiert werden, müssen daher durch die entsprechende Anpassung des Methangehalts oder durch Zumischung von Propan eingestellt werden. Tabelle 4 zeigt die brenntechnischen Eigenschaften der verschiedenen Erdgasqualitäten im Vergleich zu Rohbiogas und Methan /2/.

Die höchsten Qualitätsanforderungen müssen bei Verwertung des Gases in Brennstoffzellen erfüllt werden, da die in Reformer und Brennstoffzelle eingesetzten Katalysatoren sehr schnell durch Schwefelwasserstoff und andere Gasbegleitkomponenten irreversibel vergiftet werden und andere Begleitpurengase, wie Ammoniak, Kohlenmonoxid sowie Halogenverbindungen, ebenfalls die Leistung und Zeitstandfestigkeit von Brennstoffzellen empfindlich verschlechtern. Kohlendioxid ist nur für Brennstoffzellen mit alkalischen Elektrolyten unmittelbar schädlich, bewirkt jedoch bei sämtlichen Brennstoffzellen eine Verschlechterung des Wirkungsgrades und sollte daher ebenfalls abgereichert werden.

Je nach Brennstoffzellentyp und Gasreformer werden ganz unterschiedliche Anforderungen an die Gasqualität gestellt /5/. Die Anforderungen an die Gasaufbereitung sind tendenziell um so geringer, je höher die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle ist (Abbildung 2).

Die geringsten Anforderungen an die Gasqualität stellen Oxidkeramische-Brennstoffzellen (SOFC) und Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFC), die in einem Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1000 °C

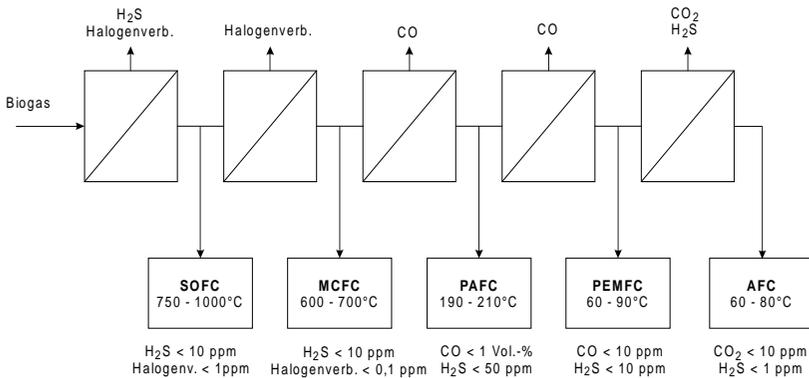


Abbildung 2: Anforderung verschiedener Brennstoffzellen an die Gasreinheit

betrieben werden. Schwefel- und Chlorverbindungen müssen bei diesen Brennstoffzellen dennoch fast vollständig entfernt werden, da bereits geringe Spuren dieser Gase die aktiven Zentren des Katalysators blockieren. Die im Mitteltemperaturbereich arbeitende Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) sowie die im Niedertemperaturbereich betriebene Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) und die Alkalische-Brennstoffzelle (AFC) stellen nicht nur hohe Anforderungen an die Gasentschwefelung, sondern erfordern auch eine Abtrennung von Kohlenmonoxid, das in Spuren im Biogas vorhanden ist, aber vor allem bei der Reformierung von Methan gebildet wird. Im Gegensatz zur PAFC und der PEMFC toleriert die AFC kein Kohlendioxid, da CO₂ mit der als Elektrolyt eingesetzten Kalilauge unter Bildung von Carbonaten reagiert.

Bisher vorliegende Daten zur Toleranz von Brennstoffzellen gegenüber anderen Spurengasen sind noch sehr lückenhaft, so dass aus Sicherheitsgründen eine möglichst vollständige Abtrennung von Ammoniak, höheren Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen Verbindungen zunächst notwendig ist.

4 Techniken zur Gasaufbereitung

Für die Aufbereitung von Biogas ist je nach Anwendungsfall eine Kombination von drei bis sechs verschiedenen Grundoperationen erforderlich (Abbildung 3).

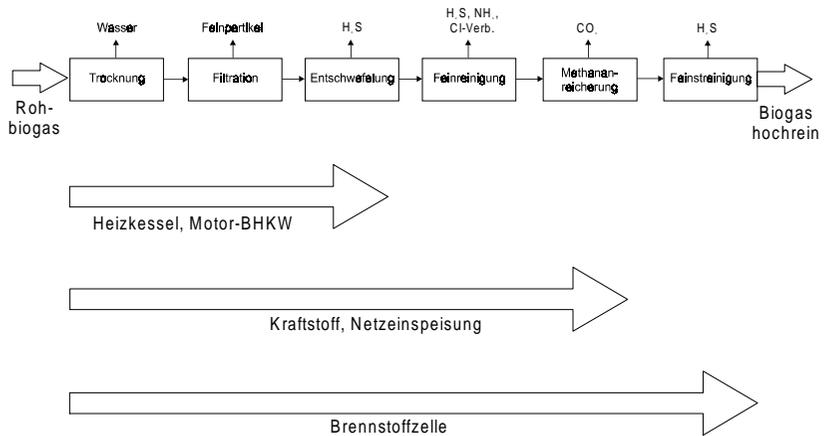


Abbildung 3: Typische Prozessstufen zur Aufbereitung von Biogas

Für die Verwertung in Heizkesseln und Blockheizkraftwerken genügt eine Trocknung, eine Partikelabscheidung sowie eine teilweise Abtrennung von Schwefelwasserstoff. Für die Nutzung als Kraftstoff oder für eine Einspeisung ins Erdgasnetz muss durch eine Feinreinigung der Gehalt an Spurengasen, wie H_2S , NH_3 und Chlorverbindungen weiter gesenkt werden und durch Abtrennung von CO_2 der Methangehalt des Gases deutlich angehoben werden. Für die Nutzung in einer Brennstoffzelle ist noch eine Feinstreinigung notwendig, um insbesondere die als Katalysatorgift wirkenden Spurengase weitgehend zu entfernen.

Für die Gasaufbereitung kommt in der Regel eine Kombination aus physikalischen, chemischen und biologischen Grundoperationen zur Anwendung (Abbildung 4).

Die physikalischen Verfahren beruhen auf einer selektiven Abtrennung einzelner Gaskomponenten durch Adsorption, Absorption, Membrantrennung oder Tiefkühlung. Daneben kommen Filter für die Abtrennung partikulärer Verunreinigungen und Kühlverfahren für die

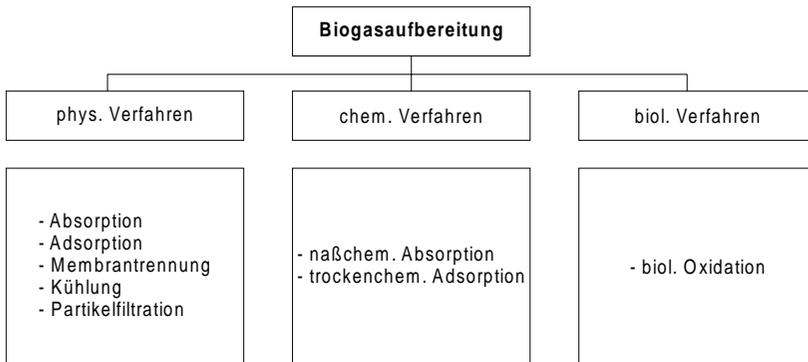


Abbildung 4: Grundoperationen für die Aufbereitung von Biogas

Kondensation von Wasser zur Anwendung. Häufig werden auch chemische Verfahren eingesetzt, bei denen die abzutrennende Komponente mit einer Absorptionslösung oder einem festen Adsorbens reagiert. Man spricht deshalb auch von nasschemischer Adsorption und trockenchemischer Adsorption. Durch die chemische Bindung kann häufig bereits durch eine einzelne Prozessstufe ein sehr hoher Eliminationsgrad der abzutrennenden Komponente erreicht werden. Biologische Verfahren werden ausschließlich für die Entfernung von Schwefelwasserstoff eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine durch Bakterien der Gattung *Thiobacillus* durchgeführte mikrobielle Oxidation von Schwefelwasserstoff, bei der molekularer Schwefel und Schwefelsäure gebildet wird.

Die verschiedenen Techniken zur Gasaufbereitung werden nachfolgend näher erläutert.

4.1 Gastrocknung

Das bei der Vergärung anfallende Biogas ist stets mit Wasser gesättigt, wobei der absolute Wassergehalt von der Prozesstemperatur abhängt, bei der die Vergärung durchgeführt wird. Eine Entfeuchtung ist grundsätzlich notwendig, um eine Kondensation bzw. Eisbildung von Wasser in Rohrleitungen und Nutzaggregaten zu vermeiden. Die zur Entfeuchtung eingesetzten Techniken zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5: Verfahren zur Trocknung von Biogas

| Grundoperation | Verfahren | Trenneffekt |
|----------------|---|---|
| Kühlung | Kondensation | Unterschreitung des Taupunktes von Wasser |
| Adsorption | Silica-Gel-Verfahren Aktivkohle-Verfahren Molekularsieb-Verfahren | Reversible Bindung von Wasser an feste Adsorbentien (Taupunkt: bis -20°C) |
| Absorption | Glykol-Verfahren | Lösung von Wasser in Triethylenglykol |

In landwirtschaftlichen Anlagen kommen bisher ausschließlich Verfahren zum Einsatz, die auf Kühlung des Gases beruhen. Die Kühlung erfolgt meist innerhalb von erdverlegten Leitungen, die am tiefsten Punkt mit einem Kondensatabscheider versehen sind. Sofern dies nicht ausreichend ist, kommen zusätzlich Wasserkühler zum Einsatz. Für eine weitergehende Trocknung, wie sie für die Nutzung von Biogas als Kraftstoff oder für eine Einspeisung ins Erdgasnetz notwendig ist, werden Adsorptionsverfahren eingesetzt, die als Adsorbens Molekularsiebe, Aktivkohle oder Silica-Gel verwenden. Nach Beladung können die Adsorbentien durch Erhitzung regeneriert werden. Eine Trocknung kann auch durch eine Gaswäsche mit Triethylenglykol erfolgen, das bei einer Temperatur von ca. 200 °C regeneriert werden kann /6/.

4.2 Entfernung von Schwefelwasserstoff

Für die Entfernung von Schwefelwasserstoff, die bei sämtlichen Nutzungsrouten notwendig ist, wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden entwickelt, die auf biologischen, physikalischen und chemischen Grundoperationen basieren /7/. Die wichtigsten Verfahren sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Am häufigsten werden derzeit biologische Oxidationsverfahren eingesetzt, da sie weder Betriebsmittel erfordern noch die Entsorgung schwefelhaltiger Abfallstoffe notwendig machen. Im einfachsten Fall wird eine geringe Menge Luft in den Kopfraum des Reaktors eingeblasen,

Tabelle 6: Verfahren zur Entschwefelung von Biogas

| Grundoperation | Verfahren | Trenneffekt |
|------------------|---|--|
| Biol. Oxidation | Biofiltration im Rieselbett Eintrag von Luft in Reaktor- kopf | Mikrobielle Oxidation von H ₂ S unter Bildung von S, SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ |
| Adsorption | Molekularsieb/Aktivkohle- Adsorption | Adsorption von H ₂ S an Molekularsieb oder Aktivkohle |
| Chem. Adsorption | Raseneisenerz Jodierte Aktivkohle | Chem. Reaktion von H ₂ S mit Eisenoxid Katalytische Spaltung von H ₂ S mit S-Anlagerung |
| Chem. Fällung | Eisenchlorid-Methode | Ausfällung von H ₂ S als Fe ₂ S ₃ |
| Chem. Absorption | Alkalisches Wäsche | Chem. Reaktion von H ₂ S mit Natron- lauge |
| Membrantrennung | Semipermeable Membran | Membrandurchlässigkeit von H ₂ S höher als für CH ₄ und CO ₂ |

so dass an der Phasengrenzfläche zwischen Gasraum und Flüssigkeit die im Fermenter vorhanden Schwefelbakterien den Schwefelwasserstoff bis zum molekularen Schwefel oxidieren können. Je nach H₂S-Gehalt des Rohgases muss die eingetragene Luftmenge zwischen 3 und 6 Vol.-% der Biogasproduktion entsprechen. Hierdurch können Entschwefelungsraten bis zu 95 % erreicht werden. Ein noch höherer H₂S-Abscheidegrad ist möglich, wenn das Gas in einem externen Rieselbett einer Biofiltration unterzogen wird. Die Schwefelbakterien sind hier auf einem Trägerbett fixiert, das von Biogas und einer Spülflüssigkeit (z.B. Gülle) durchströmt wird. Mit dieser Technik können je nach Belastung Abscheidegrade von bis zu 99 % erreicht werden. Da die Biologie relativ träge auf Änderungen des H₂S-Gehalts reagiert, kann es bei sprunghafter Änderung des H₂S-Gehalts zu einem Durchbruch des Filters kommen. Daher ist bei Aggregaten mit geringer H₂S-Verträglichkeit stets ein nachgeschaltetes Adsorptions- oder Absorptionsverfahren notwendig.

Einfache Adsorptionsverfahren verwenden Aktivkohle oder Molekularsiebe, chemische Adsorptionsverfahren hingegen Raseneisenerz oder mit Jod imprägnierte Kohle, die jeweils in pelletisierter Form eingesetzt werden. Bei den einfachen physikalischen Adsorptionsverfahren ist eine Regeneration des Adsorbens meist nicht möglich. Bei den chemischen Adsorptionsverfahren hingegen kann durch Zumischung von Luft durch die Bildung von elementarem Schwefel in begrenztem Umfang eine Rege-

neration des Adsorbens erreicht werden. Es werden hohe Reinigungsleistungen bei relativ einfacher Technik erzielt.

Eine weitere Möglichkeit der Gasentschwefelung besteht in der Zugabe von Eisenchlorid oder Eisensulfat in den Fermenter. Durch Ausfällung von Eisensulfiden wird der H_2S -Gehalt im Biogas reduziert. Die Methode erfordert eine stetige Dosierung der Eisensalze und verursacht daher relativ hohe Betriebskosten. Eine sehr weitgehende Entschwefelung kann durch alkalische Wäsche des Gases mit Natronlauge erreicht werden. Dabei entsteht Natriumhydrogensulfid, das geruchsbelastet ist und entsorgt werden muss. Auch durch Einsatz semipermeabler Membranen, die für H_2S eine höhere Durchlässigkeit als für CH_4 und CO_2 aufweisen, kann eine Entschwefelung erfolgen, jedoch sind weitere Verfahrensschritte für die Bindung des Schwefelwasserstoffs notwendig.

4.3 Anreicherung von Methan

Für die Anreicherung von Methan ist eine Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Biogas erforderlich. Hierzu können unterschiedliche physikalische und chemische Verfahren eingesetzt werden, die in Tabelle 7 aufgeführt sind.

Tabelle 7: Verfahren zur Anreicherung von Methan in Biogas

| Grundoperation | Verfahren | Trenneffekt |
|-----------------------|--------------------------------------|--|
| Adsorption | Druckwechseladsorption | Adsorption von CO_2 an einem Kohlenstoffmolekularsieb |
| Absorption | Druckwasserwäsche | Lösung von CO_2 in Wasser |
| Chem. Absorption | Monoethanolamin (MEA)-wäsche | Chem. Reaktion von CO_2 mit MEA |
| Membrantrennung | Polymermembrangastrennung | Membrandurchlässigkeit von CO_2 höher als für CH_4 |
| Kühlung | Tiefemperaturtrennung (Kryotrennung) | Phasentrennung von flüssigem CO_2 und gasförmigem CH_4 |

Für die Abtrennung von Kohlendioxid kommen gegenwärtig vorzugsweise Druckwechseladsorptionsverfahren sowie Druckwasserwäschen zur Anwendung. Statt Wasser kann als Absorptionsmittel auch Monoethanolamin eingesetzt werden, das Kohlendioxid chemisch bindet

bzw. Polyethylenglykol, das eine hohe Löslichkeit für Kohlendioxid aufweist. Weniger verbreitet sind Membranverfahren und Kryoverfahren.

Druckwechselverfahren verwenden in der Regel Molekularsiebe auf Kohlebasis, die bei erhöhtem Druck zu einer Bindung von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen, wie H_2S , O_2 , N_2 und Wasser führen und bei Absenkung des Drucks die Komponenten wieder desorbieren. Zur Verminderung des Energieverbrauchs werden meist vier Adsorptionstürme in Reihe geschaltet, die mit unterschiedlichem Druck betrieben werden /8/. Den schematischen Aufbau zeigt Abbildung 5.

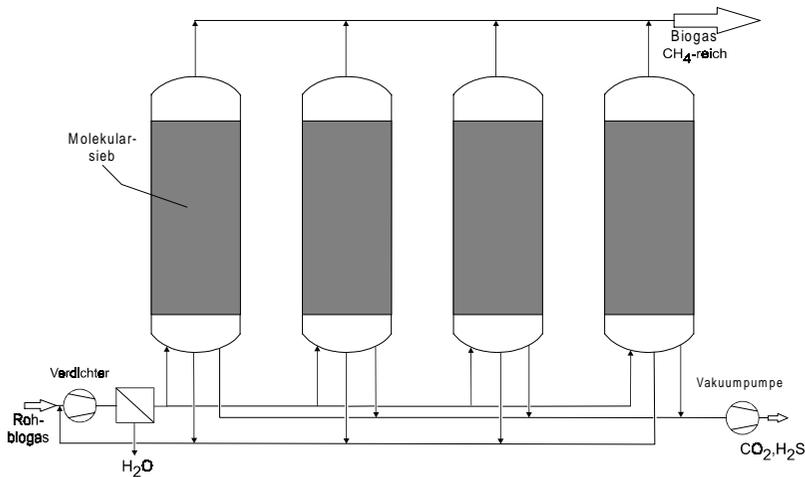


Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Druckwechseladsorptionsanlage

Das entschwefelte Rohgas wird der ersten Kolonne mit einem Überdruck von 3-9 bar zugeführt, um Kohlendioxid zu binden, während die letzte Kolonne mit einem geringen Unterdruck betrieben wird, um Kohlendioxid zu desorbieren. Mit dieser Technik kann der Methangehalt auf > 96 Vol.-% angehoben werden.

Die Druckwasserwäsche beruht darauf, dass CO_2 eine wesentlich höhere Löslichkeit in Wasser als CH_4 aufweist und durch Absenkung des Drucks das Absorptionsmittel regeneriert werden kann. Druckwasserwäschen bestehen daher stets aus einer Absorptionskolonne, die bei Drücken von bis zu 10 bar betrieben wird, und einer nachgeschalteten Desorptionskolonne zur Regeneration des Waschwassers. Da H_2S eine höhere

Löslichkeit als CO_2 aufweist, erfolgt gleichzeitig eine Entschwefelung des Gases. Den schematischen Aufbau zeigt Abbildung 6.

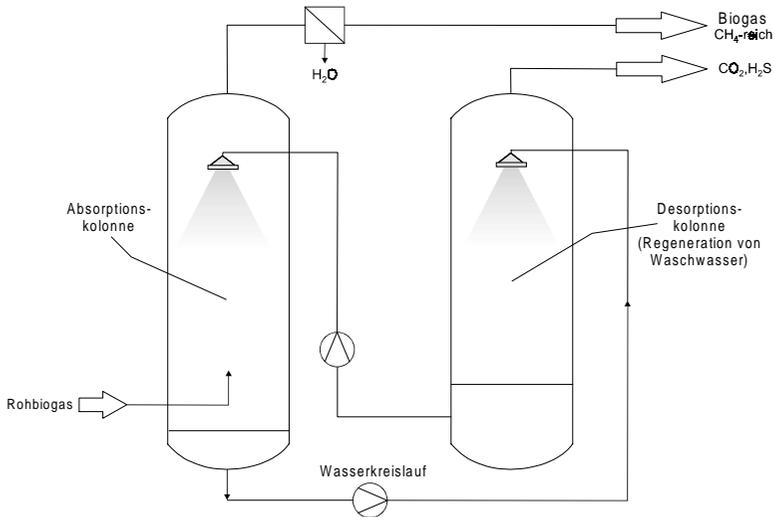


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Druckwasserwäsche

Membranverfahren basieren aufgrund der unterschiedlichen Molekülgröße auf der besseren Membrandurchlässigkeit von CO_2 im Vergleich zu CH_4 /9/. Nachteil dieser relativ einfachen Technik ist der geringe CO_2 -Abscheidegrad (75-83 %) und der hohe Energiebedarf infolge des erforderlichen hohen Betriebsdrucks (20-35 bar).

Tieftemperaturverfahren beruhen darauf, dass Kohlendioxid bei $-78,5^\circ\text{C}$ sublimiert, wohingegen CH_4 gasförmig bleibt. Durch die Phasentrennung kann ein hochreines Methan gewonnen werden, da andere Verunreinigungen, z.B. Siloxane, zusammen mit dem verflüssigten CO_2 abgetrennt werden.

4.4 Feinstreinigung zur Entfernung von Spurengasen

Bei Nutzungsrouten, die besonders hohe Ansprüche an die Gasqualität stellen, wie z. B. Brennstoffzellen, ist häufig noch eine Feinstreinigung notwendig, um Spuren einzelner Schadstoffe zu entfernen. Hierzu

können Filter eingesetzt werden, die mit Aktivkohle, imprägnierter Aktivkohle oder speziellen Molekularsieben gefüllt sind und nach vollständiger Beladung in der Regel entsorgt werden. Für einzelne Verunreinigungen, z. B. Siloxane, kann zur Feinstreinigung auch eine Tieftemperaturkühlung auf unter - 30 °C eingesetzt werden, die jedoch einen hohen Energieverbrauch verursacht.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Eine Trocknung und Entschwefelung von Biogas ist grundsätzlich erforderlich, um Korrosionsprobleme bei den Nutzungsaggregaten zu vermeiden und die Emission von Schadgasen zu vermindern. Für den Einsatz neuer Techniken, die eine besonders effiziente Nutzung von Biogas ermöglichen, ist eine weitergehende Aufbereitung erforderlich, um den Methangehalt zu erhöhen und im Biogas vorhandene Verunreinigungen bis auf wenige ppmV zu vermindern. Die hierfür notwendigen Techniken und Verfahren sind verfügbar und technisch ausgereift, jedoch häufig nicht an die spezifischen Belange landwirtschaftlicher Biogasanlagen angepasst. Notwendig ist eine Anpassung der Technologien an unterschiedlich große Produktgasmengen, eine Verminderung des Energiebedarfs durch effizientere Energieausnutzung sowie eine gewisse Standardisierung der verschiedenen Reinigungsstufen, um einfache Verfahrenskombination zu ermöglichen, die leicht an die unterschiedlichen Qualitätsansprüche der verschiedenen Nutzungsrouten angepasst werden können. Es besteht daher noch ein erhebliches Forschungs- und Entwicklungspotential, um die notwendigen Technologieverbesserungen zu erzielen und die Aufbereitungskosten zu vermindern.

Literatur

- /1/ Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology, Applications. Wiley, Chichester 2003
- /2/ Anonym: Brennstoffe. Brennstoff, Wärme, Kraft H. 1, 1999, S. 20-23
- /3/ Li, H.-Q., Gnilka, D.: Gasqualitätsverbesserung in Bezug auf Verstromung. VDI-Berichte Nr. 1751, Düsseldorf 2003, S. 121-138

- /4/ Lindberg, A.E.: Biogas production and biogas as vehicle fuel – Swedish experiences. Proc. "The future of Biogas in Europe". Holm-Nielsen, J.B (Ed.), Bio Press, Riskov 1997, S. 90-95
- /5/ Rösch, Ch.: Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellen, Grundlagen und Systeme. In: Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellen, Gülzower Fachgespräche, FNR (Hrsg.), Gülzow 1999, S. 7-33
- /6/ Shoemaker, A.H.H.M., Visser, A., Pfeiffer, E.: Treatment of biogas. AD-Nett Report 2000, Henrik Ortenblad (Ed.), EC-Fair, 2000, S. 125-141
- /7/ Muche, H., Oles, J., Voß, U.: Biogas-Entschwefelung – Möglichkeiten und Grenzen. In: Technik anaerober Prozesse. Märkl, H., Stegmann, R. (Edts.), DECHEMA, Frankfurt 1998, S. 247-261
- /8/ Schulte-Schulze Berndt, A.: Innovative Biogasnutzungskonzepte – Einsatz von Biogas als Kraftstoff oder Erdgassubstitut. VDI-Berichte Nr. 1620, 2001, S. 181-207
- /9/ Wellinger, A., Lindberg, A.: Biogas upgrading and utilisation. IEA Bioenergy (Ed.), Task 24: Energy from biological conversion of organic waste, 1998

Anschrift des Autors:

Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Peter Weiland

Institut für Technologie und Biosystemtechnik

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)

Bundesallee 50

38116 Braunschweig

Ergebnisse des Biogasmessprogramms zur Biogasqualität landwirtschaftlicher Kofermentationsanlagen

*C. Rieger, T. Ehrmann und P. Weiland
Institut für Technologie und Biosystemtechnik
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)*

1 Einleitung

Im Rahmen des von der FNR geförderten wissenschaftlichen Messprogramms zur Bewertung der aktuellen Biogastechnik in Deutschland werden an Praxisanlagen u. a. Methan- und Schwefelwasserstoffgehalte (CH_4 bzw. H_2S) im Biogas regelmäßig gemessen und dokumentiert. Da die Substratsituation einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung von Biogas hat, soll diese zuerst kurz vorgestellt werden, bevor auf die Gaszusammensetzungen und deren Auswirkungen auf den Biogasanlagenbetrieb eingegangen wird. Die hier vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf Daten von 32 Biogasanlagen, die seit Herbst 2001 untersucht werden.

2 Substratsituation

Moderne Biogasanlagen verwerten neben den Wirtschaftsdüngern, welche mindestens 29 % des Substrats ausmachen, hofeigene und extern eingeworbene Kosubstrate. Die häufigsten Wirtschaftsdünger sind Rindergülle (78 % d. Anlagen), Rinderfestmist (57 %) und Schweinegülle (34 %). Als Kosubstrate werden vor allem die nachwachsenden Rohstoffe Silomais und Grassilage eingesetzt (Abbildung 1). Die Massenanteile am

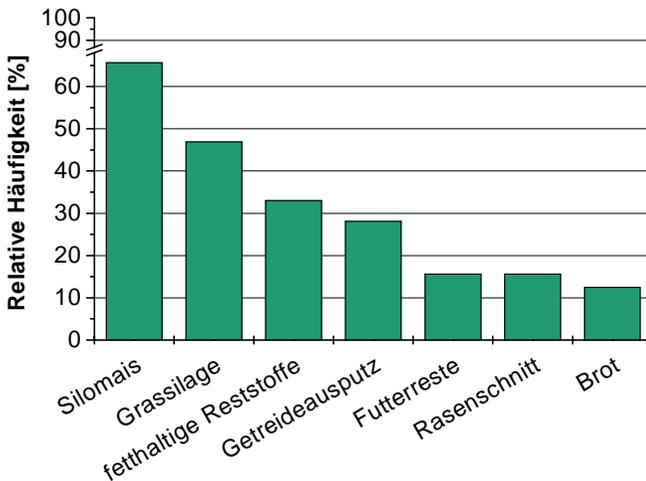


Abbildung 1: Relative Einsatzhäufigkeit der wichtigsten Kosubstrate

Gesamtsubstrat der einzelnen Biogasanlagen variieren dabei sehr stark. Für Mais liegt der Anteil z.B. zwischen 0,5 und 55 Massen-%.

3 Gasqualität

3.1 Methangehalt

Zur Vergleichbarkeit der Methangehalte im Biogas der Anlagen wurden die gemessenen Werte korrigiert, um Gehaltsunterschiede aufgrund der unterschiedlich starken Luftzufuhr zu eliminieren. Hierfür wurde die Summe aus CO_2 und CH_4 auf 100 Vol.-% hochgerechnet.

Wie Abbildung 2 zeigt, weisen über 80 % der Biogasanlagen Methangehalte unter 60 Vol.-% auf und nur 6,3 % der Anlagen erreichen Gehalte über 65 Vol.-% (Maximum 67 Vol.-%). Bei 25 % der Anlagen liegt der Methangehalt sogar unter 55 Vol.-%. Somit führt der verbreitete Einsatz nachwachsender Rohstoffe zu entsprechend geringen Methangehalten, so dass kaum eine Anlage den für theoretische Bilanzen oft herangezogenen Methangehalt von 60 Vol.-% erreicht.

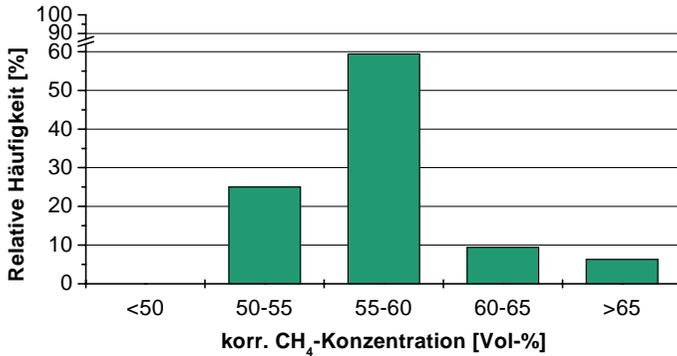


Abbildung 2: Häufigkeitsverteilung der korrigierten CH₄-Konzentration

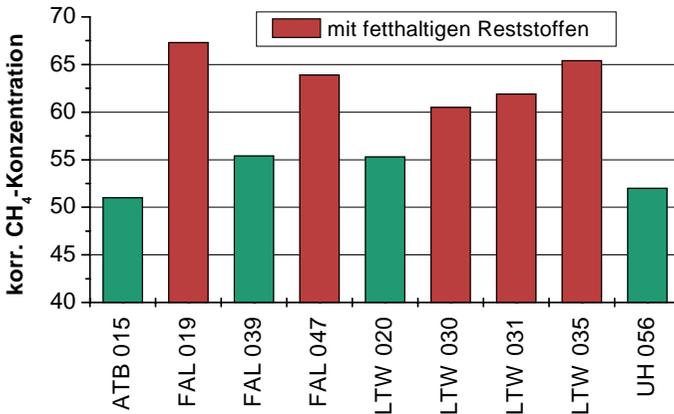


Abbildung 3: Einfluss der Kosubstratwahl auf den Methangehalt ausgewählter Anlagen

Dass die unterschiedlichen Methangehalte auf die Substratzusammensetzung zurückzuführen ist, verdeutlicht Abbildung 3. Nur Biogasanlagen, die fetthaltige Kosubstrate einsetzen, erreichen Methangehalte über 60 Vol.-%. Bei Anlage FAL 019 führt neben einem fetthaltigen Kosubstrat noch der Einsatz von Hühner trockenkot zu dem hohen Methangehalt von 67 Vol.-%.

3.2 Gehalt an Schwefelwasserstoff in gereinigtem Biogas

Inwieweit die auf den Anlagen eingesetzten Substrate den Schwefelgehalt beeinflussen, lässt sich nicht generell sagen, da die Rohgasgehalte in den meisten Fällen nicht bekannt sind. Lediglich Erfahrungen mit plötzlichen Konzentrationsanstiegen durch Einsatz eines neuen Substrats, wie z. B. Rapskuchen, sowie Informationen über die Zusammensetzung des Substrats, lassen Schlüsse in dieser Richtung zu. Generell lässt sich sagen, dass zwischen dem Eiweißgehalt des Substrats und dem Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas ein enger Zusammenhang besteht.

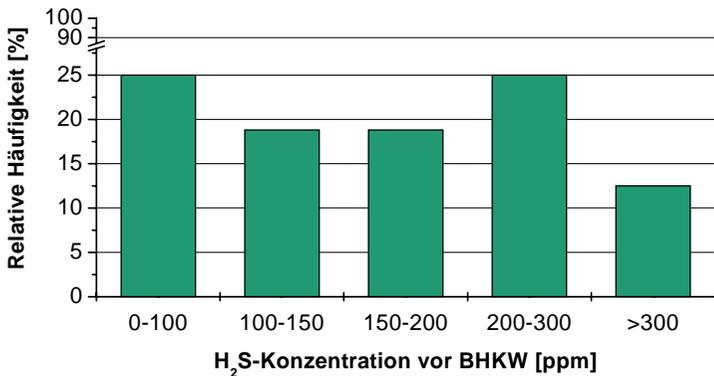


Abbildung 4: Häufigkeitsverteilung der H₂S-Konzentration im gereinigten Biogas

Die Entschwefelung findet bei 88 % der Biogasanlagen in Form von interner Entschwefelung statt. Mit Ausnahme von zwei Anlagen, bei denen eine Fällung mit Eisen-III-Chlorid angewendet wird, findet bei allen anderen Anlagen eine biologische Entschwefelung durch Eintrag von Luft in den Kopfraum des Reaktors statt.

Abbildung 4 zeigt, dass die Mehrheit der Anlagen unter dem Grenzwert von 200 ppm bleibt, aber 37 % der Anlagen weisen höhere Werte und dementsprechende Probleme auf. Etwa 25 % der Anlagen halten im Mittel einen H₂S-Gehalt von unter 100 ppm ein, was einer sehr guten Reinigungsleistung entspricht.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der H₂S-Gehalte bei Anlagen mit sehr hohen mittleren Gehalten, fallen zwei unterschiedliche Charakteristika auf:

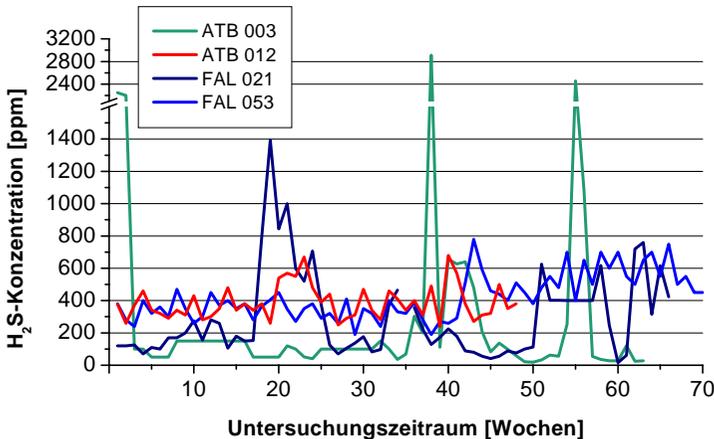


Abbildung 5: Verlauf der H₂S-Gehalte bei Biogasanlagen mit hohen mittleren H₂S-Gehalten

Auf der einen Seite gibt es Anlagen, deren H₂S-Gehalte dauerhaft über dem Grenzwert von 200 ppm liegen (FAL 053 und ATB 012; Abbildung 5). Hier erreicht die Entschwefelung nicht die notwendige Reinigungsleistung. Auf der anderen Seite gibt es Anlagen, bei denen einzelne H₂S-Spitzen (ATB 003) bzw. über längere Zeiträume deutlich erhöhte Gehalte (FAL 021) den Mittelwert erhöhen. Worauf die Spitzen letztlich zurückzuführen sind, lässt sich bisher nicht eindeutig erklären. Da die Werte jedoch einen stetig ansteigenden und absteigenden Verlauf aufweisen, kann es sich nicht um zufällige Ereignisse, wie Messungen nach langen Rührpausen, handeln. Für die empfindliche Messtechnik, z.B. der Turbinenradgaszähler, kann ein solcher extremer Anstieg im H₂S-Gehalt schon zu einer nachhaltigen Schädigung führen.

3.3 Luftzufuhr für die biologische Entschwefelung

Wird das Gas biologisch entschwefelt, wird bei der internen Entschwefelung Luft in den Reaktorkopfraum und bei der externen Entschwefelung Luft in den Entschwefelungsturm eingeblasen. Dadurch kommt es zu einem Verdünnungseffekt im Biogas, welcher indirekt über die Summe aus CO_2 und CH_4 abgeschätzt werden kann. Auf diese Weise wurde bei den Anlagen, für die keine konkreten Werte der Luftzufuhr bekannt sind, die Luftzufuhr berechnet.

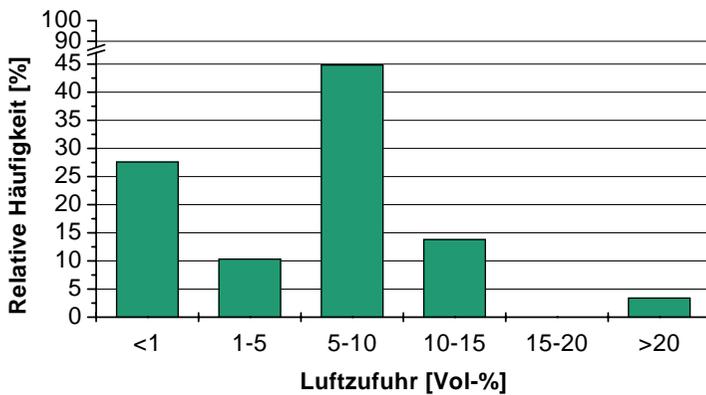


Abbildung 6: Häufigkeitsverteilung der Luftzufuhr der Biogasanlagen

Für die untersuchten Biogasanlagen ergibt sich ein sehr heterogenes Bild in Bezug auf die Luftzufuhr (Abbildung 6). Bei etwa 45 % der Anlagen wird das Biogas um 5 bis 10 Vol.-% verdünnt. Eine weitere große Gruppe von 28 % kommt mit einer Luftzufuhr unter 1 Vol.-% aus. Nur bei einer Anlage werden mehr als 20 Vol.-% Luft zugeführt.

Durch diese zumeist sehr hohe Luftzufuhr wird die durch den Einsatz nachwachsender Rohstoffe bereits schon verminderte Energiedichte des Biogas noch weiter herabgesetzt.

4 Auftretende Probleme durch zu hohe H₂S-Gehalte und Restfeuchte im Biogas

Neben dem messbaren Problem eines zu hohen H₂S-Gehalts weisen viele Biogasanlagen trotz vorhandener Kondensatfallen einen hohen Restfeuchtegehalt im Biogas auf. Diese beiden Faktoren führen in ihrer Kombination zu weitreichenden Problemen für die Biogasanlagen. Für 19 % der untersuchten Biogasanlagen wurden defekte Gaszähler ermittelt. Bei 34 % der Anlagen muss die Gasanalytik intensiver gewartet und häufiger kalibriert werden, da CO₂- und CH₄-Sensoren durch H₂S ebenfalls beeinflusst werden. Und letztlich führen die hohen H₂S-Gehalte zu höherer Wartungsintensität bei den BHKW. Für eine Biogasanlagen konnte sogar ein defekter BHKW-Motor auf zu hohe H₂S-Gehalte zurückgeführt werden.

Ein spezielles Problem stellen dabei die auftretenden H₂S-Spitzen dar, da die biologische Entschwefelung aufgrund der begrenzten Wachstumsrate der Bakterien nicht in der Lage ist, erhöhte H₂S-Frachten schnell abzubauen. Kleinere Konzentrationsanstiege können demgegenüber durch eine Steigerung der Aktivität ausgeglichen werden.

5 Zusammenfassung

Die im Rahmen des dreijährigen wissenschaftlichen Messprogramms zur Bewertung der aktuellen Biogastechnik bisher gewonnenen Daten zur Gasqualität weisen einen Rückgang des Methangehalts auf unter 60 Vol.-% auf, der auf den verstärkten Einsatz nachwachsender Rohstoffe, wie Silomais und Grassilage, zurückzuführen ist. Nur Biogasanlagen, die als Ko-substrate auch fetthaltige Substrate einsetzen, erreichen Methangehalte über 60 Vol.-%.

Trotz langjähriger Erfahrung im Bereich der Biogastechnik ist die Entschwefelung des Biogases bei sehr vielen Anlagen unzureichend, so dass für 37 % der Anlagen die H₂S-Gehalte über 200 ppm liegen. Um den Entschwefelungsgrad zu verbessern, werden bei 62 % der Anlagen mehr als 5 % Luft zugeführt, was zu einer Verdünnung des Biogases führt, so dass dieses an Energiedichte einbüßt. In Kombination mit einer ebenfalls unzureichenden Gastrocknung führen die hohen H₂S-Gehalte zu weitreichenden Korrosionsproblemen bei der Messtechnik und an den BHKW's.

Ein erhöhter Arbeitsaufwand und Zusatzkosten, z. B. für häufigere Ölwechsel beim BHKW, sind die Folge.

Anschrift der Autoren:

Dipl.-Geoökol. Ch. Rieger, Dipl.-Ing.(FH) T. Ehrmann,

Dir. u. Prof. Dr.-Ing. P. Weiland

Institut für Technologie und Biosystemtechnik

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)

Bundesallee 50

38116 Braunschweig

Biogasqualität bei Vergärung nachwachsender Rohstoffe

T. Ahrens und P. Weiland
Institut für Technologie und Biosystemtechnik
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)

Zusammenfassung

Im Rahmen der neuartigen zukunftsweisenden Möglichkeiten zur Nutzung von Biogas (Einspeisung in das Erdgasnetz, Erzeugung von Wasserstoff, Verstromung in Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen, etc.) werden im erhöhten Maße Anforderungen an die Gasreinheit der Biogasmische gestellt. Neben der Forderung nach einer hohen Methan- und niedrigen Schwefelwasserstoffkonzentration kommt dem Bereich der Spurengase eine erhöhte Bedeutung zu. Für die motorische Nutzung des Biogases spielen hauptsächlich korrosive Komponenten eine wichtige Rolle, weiterhin können Siloxane die Verwertung empfindlich stören. Auf weitergehende und neuartige Nutzungsmöglichkeiten (vgl. oben) können weitere, bislang noch nicht kontinuierlich erfasste bzw. erfassbare Spurengaskomponenten im Biogas nachhaltigen Einfluss haben (so z. B. ein erhöhter Ammoniak- oder Kohlenmonoxidgehalt auf die Nutzung in einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle). Aus diesem Grund ist für die neuartigen Nutzungsmöglichkeiten von Biogas die Kenntnis des Spurengasspektrums im Biogas und die Kenntnis der beeinflussenden Parameter von zentraler Bedeutung. Ziel der Untersuchungen soll die Erstellung einer Substrat-Spurengas-Matrix sein, welche eine unmittelbare Vorab-Bewertung des zu erwartenden Spurengasspektrums im Biogas in Abhängigkeit von prozessrelevanten Betriebsparametern ermöglicht. Von der Verwendung nachwachsender Rohstoffe für den

Vergärungsprozess ist eine hohe Qualität des Biogases bezüglich des Methangehaltes bei einer gleichzeitig niedrigen Konzentration an Spurengasen zu erwarten. Aus diesem Grund besteht ein hohes Interesse an der Untersuchung solcher Substrate und einer Erschließung dieser Stoffe für den Biogasprozess.

1 Einleitung

Für die neuartigen Möglichkeiten zur energieeffizienten Nutzung von Biogas kommt der Biogasqualität entscheidende Bedeutung zu. Diese Qualitätsbewertung erweitert sich neben einer Optimierung des Methan- und Schwefelwasserstoffgehaltes im Vol.-%-Bereich auf eine Erfassung und Optimierung des Spektrums der enthaltenen Spurengase im ppm-Bereich und darunter.

Zur Erfassung und Optimierung der Biogaszusammensetzung aus Mono- und Kofermentationen im Vol.-%-Bereich werden am Institut für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft anaerobe Laborfermenter betrieben, die Abb. 1 und 2 zeigen die Versuchstechnik.

In den diskontinuierlichen Versuchsansätzen wird die maximale aus einem Monosubstrat produzierbare Menge an Methan in Abhängigkeit von der Verweilzeit ermittelt. Die kontinuierlichen Versuche dienen zur Simulation des Anlagenbetriebs von Biogasanlagen bei verschiedenen Verweilzeiten, diese ermöglichen somit die Beurteilung der erreichbaren Biogasqualität in Praxisanlagen in Abhängigkeit der eingesetzten Substrate und eingestellten Betriebsparameter.

Die Beurteilung der Biogasqualität beschränkte sich bislang auf die Erfassung der Hauptkomponenten Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff sowie einzelner ausgesuchter Spurengaskomponenten. Inzwischen wird an einer Ausdehnung auf den gesamten Spurengasbereich gearbeitet, hierbei müssen unbekannte Komponenten in Abhängigkeit von Substraten und Betriebsparametern erfasst und detektiert werden, dies geschieht mittels GC-MS-Analytik.



Abbildung 1: kontinuierlicher
Versuchsreaktor



Abbildung 2: diskontinuierlicher
Versuchsreaktor

2 Biogasqualität und Konzentrationsbereiche

Die Ermittlung der Biogasqualität im Spurengasbereich unterscheidet sich deutlich von der Beurteilung der Biogasqualität im Vol.-%-Bereich. Hauptgrund dafür ist die niedrige Konzentration der Spurengase im ppm-Bereich und darunter. Abb. 3 veranschaulicht diesen Aspekt.

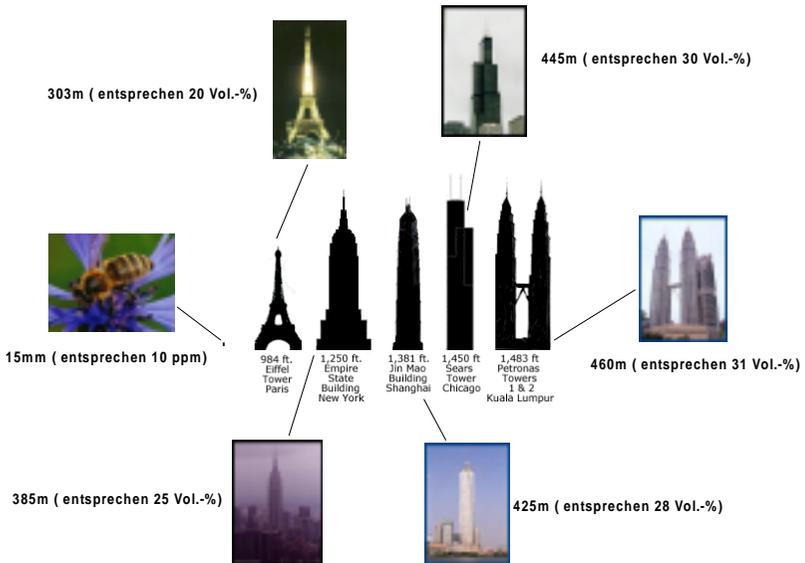


Abbildung 3: Veranschaulichung der Konzentrationsunterschiede zwischen Vol.-%- und ppm-Bereich [1/]

Aus dem parallelen Vorkommen von Komponenten mit hohen Konzentrationen (Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff) und Spurenkonzentrationen (Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff) und Spurenkonzentrationen (Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff) können durch Quersensitivitäten Probleme für die Analytik resultieren, hierauf wird im folgenden Kapitel eingegangen.

Bei der Beurteilung der Biogasqualität in Bezug auf die Hauptkomponenten sind bereits viele Einflussfaktoren und Bewertungsmöglichkeiten bekannt, da der Methangehalt eine unmittelbare Funktion von Betriebsparametern und Substratsituation ist. Hierauf basierend kann man den zu erwartenden Methangehalt in einem Biogasgemisch relativ einfach im Voraus bestimmen. Eine Möglichkeit ist die stöchiometrisch-mathematische Berechnung der theoretisch möglichen maximalen Methanmenge aus einem Substrat über die Bestimmung des CSB-Wertes [2/], eine weitere Möglichkeit ist die Abschätzung der gebildeten CO_2 - und CH_4 -Menge nach Buswell [3/].

Derartige Berechnungs- und Abschätzungsmöglichkeiten existieren für den Spurengasbereich bislang nicht. Hauptaufgabe muss demzufolge

sein, das Spurengasspektrum in bestimmten Biogasgemischen möglichst vollständig zu ermitteln und basierend auf diesen Untersuchungsergebnissen Zusammenhänge und Abhängigkeiten aufzuzeigen, welche weitergehende Interpretationen zulassen.

3 Gasanalytik

Entsprechend der unterschiedlichen Konzentrationsbereiche existieren verschiedene Analyseverfahren zur Ermittlung der Gasqualität. Im Bereich der Hauptkomponenten sind dies im Wesentlichen

- optische Verfahren (Infrarot- und UV-Absorption),
- chemische Verfahren (Adsorption) und
- physikalische Verfahren (Wärmeleitfähigkeit).

Diese Messprinzipien sind in Messgeräten zur Labor- und In Situ-Anwendung für verschiedene Konzentrationsbereiche etabliert.

Für den Spurengasbereich können diese Verfahren ebenso in Betracht kommen, sie gestatten allerdings nicht die unmittelbare Detektion unbekannter Komponenten in komplexen Gasgemischen. Hier muss der Umweg über die Vermessung bekannter Gasstandards gegangen werden. Eine Messtechnik, welche die unmittelbare Bestimmung von detektierten und bislang unbekanntenen Komponenten gestattet, ist die Gaschromatographie mit angeschlossener Massendetektion, kurz GC-MS.

Abb. 4 zeigt eine solche Messapplikation, wie sie im Institut für Technologie und Biosystemtechnik zur Spurengasanalytik verwendet wird.

Anhand Abb. 5 wird die Funktionsweise eines solchen Systems deutlich.

Zunächst erfolgt die gaschromatographische Trennung des komplexen Biogasgemisches in die Einzelkomponenten. Diese werden im Anschluss am GC-Ausgang durch Elektronenbeschuss im Ionisator in für die jeweilige Komponente charakteristische Molekül-Bruchstücke mit entsprechend charakteristischen Molmassen zerlegt. Mit den Einstellungen von Analysator und Detektor lassen sich dann Masse-Ladungsverhältnisse und dazugehörige Intensitäten der detektierten Komponente in einem Massenspektrogramm darstellen, Abb. 6.

Aufgrund der simultanen Aufzeichnung des totalen Ionenstroms über der Zeit entsteht ein Chromatogramm (TIC, total ion current) der Probe, in dem jedem auftretenden Peak ein Massenspektrum zugeordnet wer-



Abbildung 4: GC-MS-System zur Spurengasanalytik von Biogasgemischen

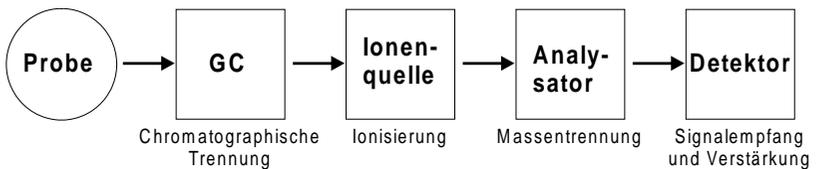


Abbildung 5: Funktionsprinzip eines GC-MS-Systems

den kann (s. Abb. 7). Somit stehen einem gleich zwei wichtige Informationsgehalte zur Identifizierung der Komponente zur Verfügung.

Die Auswerteeinheit eines GC-MS beinhaltet eine Datenbank, in der eine Vielzahl an Stoffen katalogartig zusammengefasst ist. Über einen direkten Vergleich gemessener Daten mit dieser Datenbank ist eine unmittelbare Benennung detektierter Komponenten möglich.

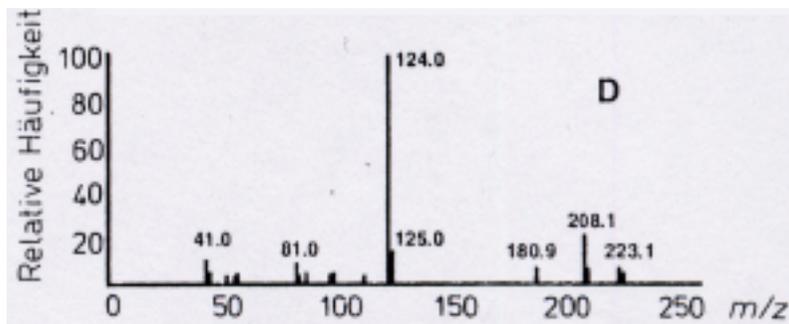


Abbildung 6: Massenspektrogramm

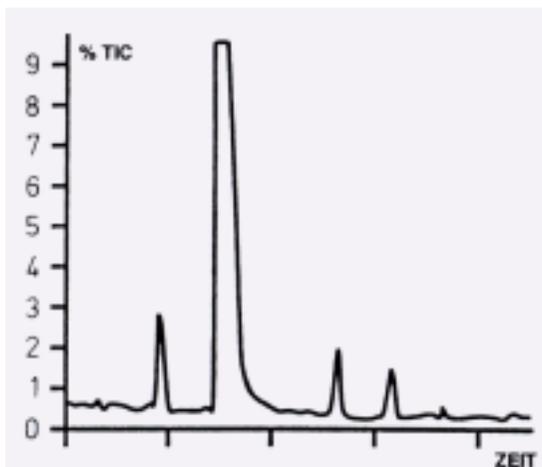


Abbildung 7: Massenchromatogramm

Weiterhin ist ein GC-MS-System durch eine hohe Empfindlichkeit gekennzeichnet, eine Detektion von Komponenten bis in den ppb-Bereich ist unter günstigen Messbedingungen möglich. Durch die hohen Konzentrationsunterschiede zwischen Haupt- und Spurenkomponten kann es bei der GC-MS-Analytik allerdings zu Problemen kommen, Massenfragmente der Hauptkomponenten können Fragmente der Spurenkomponten vollständig überlagern. Hier ist eine exakte Methoden Anpassung erforderlich. Für bestimmte Komponenten wie Ammoniak und

Kohlenmonoxid sind die Konzentrationsverhältnisse derart ungünstig, das auch eine Methodenanpassung nicht zu einem brauchbaren Analyseergebnis führt. Hier müssen alternative Messmethoden zum Einsatz kommen, hierbei handelt es sich um FTIR-Analytik und chemische Wäsche.

4 Messergebnisse

Hierbei wird zwischen den Hauptkomponenten und dem Spurengasbereich unterschieden. Für die energetische Qualität des Biogases sind die Hauptkomponenten Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff von Bedeutung. Bei einer hauptsächlichen Verwendung von Gülle und nachwachsenden Rohstoffen als Gärsubstrate erreicht der Methangehalt im Biogas ca. 55 %, dies liegt an dem hohen Anteil an organisch gebundenem Sauerstoff im Substrat. Höhere Methankonzentrationen sind bei energiereicheren komplexen Kovergärungsgemischen mit hohen Fettstoffanteilen zu erwarten, eine Steigerung bis auf 65 Vol.-% ist möglich. Der Schwefelwasserstoffgehalt ist von zwei zentralen Einflussgrößen abhängig; zum Einen über die mit dem Substrat eingetragene Schwefelmenge und zum Anderen von der Belastung des Gärprozesses. Je größer die eingetragene Schwefelmenge und je höher die Raumbelastung im Gärprozess, desto höher liegt auch der Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas, Werte zwischen 100 und 8000 ppm und noch darüber sind möglich.

Die folgenden Tabellen 1-3 zeigen Ergebnisse aus Laboruntersuchungen bestimmter Biogasgemische aus bestimmten Substraten:

Für die energetische Konversion ist der Methangehalt von entscheidender Bedeutung, da dieser die energetische Qualität des Biogases festlegt. Die individuelle technische Umsetzung (BHKW, Mikrogasturbine, Brennstoffzelle, etc.) des Konversionsschrittes setzt dabei bestimmte Qualitätsansprüche, welche das Betriebsgas zu erfüllen hat. Dabei ist vor allem der Gehalt an Spurengasen von Bedeutung, da diese sich auf die Energiewandler in unterschiedlicher Form auswirken können. So können Siloxane in Motor-BHKW's durch die Ablagerung von Siliziumverbindungen zur Verglasung der Brennkammern und in Mikrogasturbinen durch Ablagerungen zu Unwuchten führen. Schwefelkomponenten verursachen in Verbindung mit Wasser Korrosion und können ebenso wie Ammoniak und Kohlenmonoxid katalysierte Prozesse empfindlich stö-

Table 1: CH_4 / H_2S -Gehalte bei Monovergärung nachwachsender Rohstoffe

| | Methangehalt im Biogas | H_2S -Gehalt im Biogas |
|--------------|--|--------------------------|
| | ($B_R = 2,0 / 3,5$ g oTR / l*d) [Vol.-%] | |
| Triticale | 53 / 53 | 0,02 / 0,02 |
| Raps | 60 / 55 | 0,10 / 0,80 |
| Sommerhafer | 55 / 52 | 0,02 / 0,08 |
| Topinambur | 51 / 51 | 0,00 / 0,00 |
| Sonnenblume | 58 / 40 | 0,02 / 0,10 |
| Winterweizen | 53 / 52 | 0,01 / 0,03 |
| Roggen | 53 / 52 | 0,00 / 0,01 |
| Mais | 53 / 53 | 0,00 / 0,00 |

Table 2: CH_4 / H_2S -Gehalte bei Kovergärung nachwachsender Rohstoffe mit Gülle

| | Methangehalt im Biogas | H_2S -Gehalt im Biogas |
|-----------------------|---|--------------------------|
| | ($B_R = 3,22 / 2,5 / 2,7$ g oTR / l*d) [Vol.-%] | |
| Gülle / Mais | 54 | 0,015 |
| Gülle / Mais / Raps | 54 | 0,045 |
| Gülle / Mais / Roggen | 54 | 0,020 |
| | ($B_R = 4,0 / 3,2 / 3,4$ g oTR / l*d) | |
| Gülle / Mais | 51 | 0,02 |
| Gülle / Mais / Raps | 53 | 0,07 |
| Gülle / Mais / Roggen | 52 | 0,03 |

ren. Aus diesem Grund ist die Kenntnis des Spurengasspektrums im Biogas insbesondere für katalysierte Prozesse, wie sie die Brennstoffzelle erfordert, von zentraler Bedeutung. Folgende Tabellen 4-6 zeigen das im Biogas aus bestimmten Ko- und Monovergärungen gemessene Spurengasspektrum.

Tabelle 3: CH_4 / H_2S -Gehalte bei Kovergärung komplexer Mischsubstrate

| | Methangehalt | H_2S -Gehalt |
|---|---|----------------|
| | ($B_R = 2,0 / 4,0 \text{ g oTR} / 1^*d$) [Vol. - %] | |
| Komplexes Mischsubstrat bestehend aus: Speiseresten / Flotatfette / Rasenschnitt / Schilfgras / Fettabscheiderinhalten / Friteusenfetten / Mist aus Tierhaltung | 65 / 65 | 0,01 / 0,05 |

Tabelle 4: Spurengase im Biogas aus Monovergärungen nachwachsender Rohstoffe

| Retentionszeit [min] | Raps | Roggen | Mais | Mais | Mais | Spurengas | Übereinstimmung [%] |
|-------------------------|------|--------|-------|------|-------|----------------------------|------------------------|
| | | | orig. | geq. | zerr. | | |
| 13,5 | | | X | X | X | Schwefeldioxid | 96 |
| 18,9 | X | | | X | | Propen | 99 |
| 23,4 | | | X | | | Carbondisulfid | 97 |
| 26,4 | X | | | | | 1H-Tetrazol | 68 |
| 27,7 | X | | | | | 1,3-Butadien | 92 |
| 28,7 | | | X | X | | Pentan | 90 |
| 30,1 | X | X | X | X | X | Methanthiol | 96 |
| 34,1 | | X | | | | 1,3-Pentadien | 88 |
| 43,5 | X | X | | | | 2-methyl-Furan | 95 |
| 43,9 | X | | | | | 1-Propanthiol | 95 |
| 44,8 | X | X | | | | 2-methyl-Furan | 87 |
| 57,9 | X | | | X | | 2-Butanthiol | 84 |
| 61,5 | X | | X | X | X | Toluen | 91 |
| 66 | | X | | | | 2-Propennitril, 2-chlor | 94 |
| 73,2 | | X | | | | ??? | --- |
| 75,2 | X | X | X | X | | 2-Butanon | 95 |

Die Spurengasspektren weisen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Komponenten auf, dies deutet auf eine Substratabhängigkeit hin. Raps liefert in einer Vergärung hohe H_2S -Gehalte im Biogas, auch der Gehalt an Schwefelkomponenten im Spurengasbereich ist höher.

Tabelle 5: Spurengase im Biogas aus der Monovergärung separierter Gülle

| Retentionszeit [min] | Spurengas | Übereinstimmung [%] |
|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| 11,5 | Carbonylsulfid | 95 |
| 18,9 | Propen | 99 |
| 23,4 | Carbondisulfid | 97 |
| 27,8 | 2-methyl-1-Propen | 92 |
| 28,9 | Pentan | 90 |
| 30,1 | Methanthiol | 96 |
| 34,5 | ??? | --- |
| 36,5 | Ethanthiol | 90 |
| 39,8 | 4-methyl-2-Penten | 92 |
| 43,3 | 2-methyl-Furan | 95 |
| 43,7 | Dimethylsulfid | 91 |
| 43,9 | 2-methyl-Furan | 87 |
| 53,4 | 2-methyl-Pentanthioat | 90 |
| 58,9 | 3-methyl-Thiophen | 95 |
| 60,4 | Dimethyldisulfid | 95 |
| 61,3 | Toluene | 91 |
| 68,6 | Ethylbenzol | 93 |
| 77,5 | Acetophenon | 95 |

Tabelle 6: Spurengase im Biogas aus der Covergärung von Gülle und nachwachsenden Rohstoffen

| Zeit | Gülle / Mais | | | | Gülle/Mais/Roggen | | Gülle/Mais/Raps | | Spurengaskomponente | SI [%] |
|------|--------------|---|---|---|-------------------|---|-----------------|---|-------------------------------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | |
| 11,4 | X | X | X | X | X | X | X | X | Carbonylsulfid | 95 |
| 18,9 | | | X | | | X | X | X | Propen | 99 |
| 23,4 | | | | | X | | | | Carbondisulfid | 97 |
| 27,7 | | | | | | | X | X | 2-methyl-1-Propen | 92 |
| 28,9 | X | X | X | X | X | X | X | X | Pentan | 90 |
| 30,1 | X | X | X | X | X | | X | X | Methanthiol | 96 |
| 31,5 | | | | | | X | | | 2-Propyn-1-ol | |
| 33,2 | | | | | | X | | | n.n. | |
| 33,4 | | | X | | X | | | | 2-methyl-1,3-Butadien | 81 |
| 40,2 | | | | | X | | | | n.n. | |
| 43,4 | | | | X | X | X | X | X | 1,3-Hexen | |
| 44,0 | | | | X | X | X | | | 2-methyl-Furan | 87 |
| 48,4 | | | X | | X | | | | 1-bromo-2-methyl-Cyclohexan | 90 |
| 48,9 | X | X | X | | X | X | X | | n.n. | |
| 49,3 | X | X | X | | X | X | X | | n.n. | |
| 50,1 | | | | | X | | | | 2-methyl-Butanal | |
| 53,6 | | | X | | X | | | | S-methyl-pentanthioat | 90 |
| 59,2 | X | | X | | X | X | | | n.n. | |
| 61,4 | X | X | X | X | X | X | X | X | Toluene | 97 |
| 62,0 | X | X | X | | X | X | | | 3-methyl-1-Buten | |
| 69,5 | | | | | | | X | | Ethylbenzol | |
| 70,4 | | | | | | | X | | n.n. | |
| 75,1 | | X | | | X | X | X | X | 2-Butanon | 94 |
| 75,6 | | | | | | | X | | Methaniscyanat | 96 |
| 80,7 | | X | | | | | X | X | 1-(4-methylphenyl)-1-Pentanon | 91 |

In den Tabellen 4-6 bezeichnet die Spalte „Übereinstimmung“ bzw. „SI“ die Genauigkeit, mit der die Auswerteeinheit der Messtechnik die jeweilige Komponente erkannt hat (vgl. Kap. 3)

In den Kovergärungen von nachwachsenden Rohstoffen mit Gülle bestanden 2/3 der eingebrachten Feuchtmasse aus Gülle. Aus diesem Grund findet sich ein Grossteil der bereits im Biogas aus der Monovergärung von Gülle detektierten Spurengaskomponenten in den Biogasgemischen aus den Kovergärungsexperimenten wieder. Die Spurengaskomponenten aus den nachwachsenden Rohstoffen liegen größtenteils nicht mehr im messbaren Bereich, dennoch ist eine Substrat-Spurengas-Abhängigkeit erkennbar.

Einige Komponenten treten in nahezu allen Biogasgemischen auf, hierbei handelt es sich um

- Carbonylsulfid,
- Propen,
- Methanthiol,
- Pentan,
- 1,3-Hexen.

Für diese Komponenten empfiehlt sich eine quantitative Bestimmung über einen spezifischen Standard, da es sich um Hauptkomponenten des Spurengasspektrums von Biogasen aus nachwachsenden Rohstoffen zu handeln scheint. Ziel der Untersuchungen soll die Aufstellung einer Substrat-Spurengas-Matrix sein, welche eine unmittelbare Vorab-Beurteilung des zu erwartenden Spurengasspektrums im Biogas anhand der in den Gärprozess eingebrachten Substrate ermöglicht.

Weiterhin wurden Biogasgemische aus Praxisanlagen mit unterschiedlicher Substratsituation untersucht. Die Auswertungen sind noch nicht abgeschlossen, erste Analysen deuten im Vergleich zur Vergärung nachwachsender Rohstoffe auf ein umfangreicheres Spurengasspektrum im Biogas bei der Vergärung von Substraten aus dem Rest- und Abfallstoffmarkt hin.

5 Einfluss der Gasreinigung

Mit der vorgestellten Gasanalytik wurde eine aerobe biologische Entschwefelungsanlage der Firma farmatic biotech energy AG Roh- und Reingasseitig vermessen. Die Kolonne erreicht einen Entschwefelungs-

grad von 99,8 %, gemessen an der H₂S-Konzentration entspricht das einer Reduktion von 2000 ppm H₂S im Rohgas auf ca. 10 ppm H₂S im Reingas.

Die Ergebnisse für Schwefelkomponenten im Spurengasbereich zeigt Abb. 8.

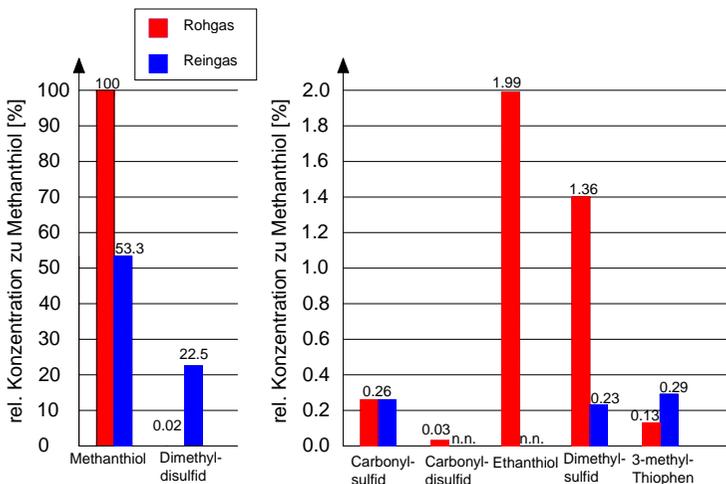


Abbildung 8: Spurengase im Roh- und Reingas einer biologischen Entschwefelungsanlage

Der Einfluss der biologischen Entschwefelung ist deutlich erkennbar, bestimmte Komponenten werden vollständig aus dem Rohgas entfernt. Bei anderen Komponenten ist dies nicht der Fall, so ist im Reinbiogas die neue Spurengaskomponente „Dimethyldisulfid“ detektierbar. Dabei handelt es sich um ein Stoffwechselprodukt der schwefelverwertenden Mikroben aus dem Stoffwechseledukt Methanithiol. Auffällig ist weiterhin, dass Carbonyl-sulfid die Entschwefelungsanlage inert passiert.

Abb. 8 zeigt somit, dass eine einstufige Entschwefelungsanlage unter Umständen nicht ausreichen kann, um ein Biogasgemisch für eine katalytisch unterstützte energetische Konversion in genügendem Maße aufzubereiten.

6 Fazit

Substrate aus dem Rest- und Abfallstoffmarkt können hohe Methankonzentrationen im Biogas erreichen (> 60%), die Biogasgemische weisen allerdings ein umfangreicheres Spurengasspektrum auf.

Biogasgemische aus nachwachsenden Rohstoffen erreichen Methankonzentrationen von maximal 55 %, das Spurengasspektrum ist weniger weit gefächert.

Der Hauptanteil der Spurengase besteht aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen, es besteht ein Substrat-Spurgas-Zusammenhang, welcher die Aufstellung einer Substrat-Spurgas-Matrix ermöglichen kann.

Einrichtungen zur Biogasreinigung sind insbesondere im Spurengasbereich kritisch zu analysieren und zu bewerten, um eine ausreichende Aufbereitungsqualität des Biogases insbesondere für katalytisch unterstützte Energiekonverter wie z. B. der Brennstoffzelle gewährleisten zu können.

Literatur

- /1/ Internetseite <http://www.skyscraperpicture.com>
- /2/ Ahrens, T.; „Experimentelle Ermittlung von Planungsdaten für eine Kovergä-rungsanlage“, Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, 2000
- /3/ Roediger, H.; Roediger, M.; Kapp, H.; „Anaerobe alkalische Schlammfäulung“, 4. Auflage – München ; Wien : Oldenbourg 1990; ISBN 3-486-26103-7

Anschrift der Autoren:

Dipl.-Ing. Thorsten Ahrens und Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Peter Weiland

Institut für Technologie und Biosystemtechnik

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)

Bundesallee 50

38116 Braunschweig

Störstoffe im Biogas

H.-J. Schnell
Schnell Anlagenbau

Zwei wesentliche Faktoren für die Gasqualität aus Sicht des Verbrennungsmotors ist das Grundverhältnis **CH₄/CO₂ (Methan/Kohlendioxid)** und die Spurenelemente **Ammoniak, Methanol, Wasser und Schwefelwasserstoff** im Biogas. Diese beiden Faktoren sind somit auch maßgeblich für die Güte der ganzen Gasverwertung.

Zusammen mit der Optimierung der Verbrennungstechnik spielen diese Faktoren eine wichtige Rolle hinsichtlich Betriebssicherheit, Lebensdauer, elektrische und thermische Wirkungsgrade und den Abgaswerten.

Das Verhältnis Methan/Kohlendioxid (CH₄/CO₂)

Die stark schwankenden Methangehalte in Biogasanlagen entstehen durch den Einsatz von Kofermenten, durch unterschiedliche Beschickungszeiten (siehe Diagramm unten), Rührzeiten und Rührtechniken. Durch die Einbringung von stark zuckerhaltigen Stoffen, die den Methangehalt nach unten ziehen oder den umgekehrten Fall, stark fetthaltige Stoffe, die den Methangehalt nach oben treiben lassen, entstehen ebenfalls Schwankungen im Methangehalt. Bedingungen die den Methangehalt oft bis zu 30 % schwanken lassen. Wenn z.B. der Nachgärer oder der Hauptfermenter abgeschaltet werden (die bessere Gasqualität aus dem Nachgärer kann durchaus einen um 15 % höheren Methangehalt haben als aus dem Hauptfermenter) kann dies schon innerhalb von wenigen Minuten der Fall sein.

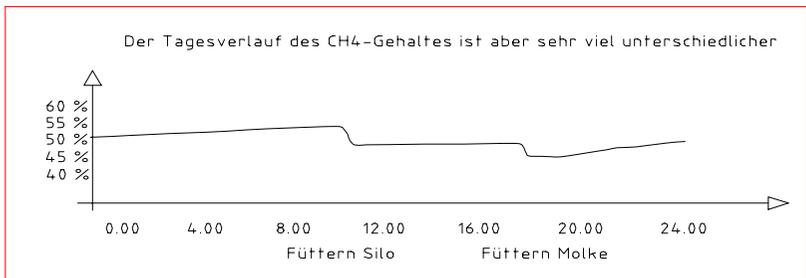
Durch den Einsatz von silierten Nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo's) sinkt der CH₄-Anteil im Schnitt um 3-5%. Verbunden ist dies

in der Praxis auch mit einer Fermentertemperaturerhöhung auf 40-50 °C. Dies wiederum reduziert den CH₄-Anteil noch einmal um 3-5%.

So erreicht man heute bei einer Biogasanlage nur noch 48-54 % CH₄. Rechnet man nun den Luftvolumenanteil heraus, ergibt sich ein Anteil von ca. 55 % CH₄, 32 % CO₂, 2 % Wasserdampf und 1 % weitere Spurengase.

Hinzu kommt bei mehreren Tagen Lagerung im Speicher eine Entmischung des Biogases.

Nachfolgend ist ein typischer Tagesverlauf des CH₄-Gehaltes dargestellt.



Aufgrund des Herstellungsprozesses kann Biogas nicht normiert werden bzw. nicht als normierter Brennstoff eingestuft werden. Wegen der unterschiedlichen Methangehalte ergeben sich unterschiedliche Verbrennungseigenschaften.

Das Verhältnis CH₄/CO₂ ist das wichtigste Maß für die Klopfestigkeit und die Flammgeschwindigkeit des Biogases.

Die Veränderung der Klopfestigkeit zwischen 40 % CH₄ und 65 % CH₄ ist in etwa dreimal so groß wie die Veränderung der Klopfestigkeit zwischen Normal- und Superbenzin. Die thermische Belastung des Motors ist somit sehr stark schwankend.

Da das Biogas-Luftverhältnis in der Praxis sich ständig verändert, kann der Verbrennungsmotor nicht auf einen bestimmten Brennstoff eingestellt werden. Dies hat schlechtere Wirkungsgrade und schlechtere Abgaswerte zur Folge.

Um das oben erläuterte Problem schon in der Ursache zu unterdrücken, sollten nachfolgende, anlagenspezifische Lösungen angestrebt werden:

| | | |
|---|--|--|
| Gaszusammensetzung ^a | 65% CH ₄ 35% CO ₂ | 50% CH ₄ 50% CO ₂ |
| Flammgeschwindigkeit Laminar in cm/sec | 27 | 20 |
| Kloppfestigkeit (Methanzahl) | 133 | 150 |
| Zündtemperatur | ca. 700 ° C | ca. 730 °C |

a. Dichte: CH₄: 0,7 kg/m³ CO₂: 1,9 kg/m³

- Kontinuierliches Beschicken des Fermenters (siehe Tagesverlauf des CH₄-Gehaltes)
- Flache Gaslager, um einer Entmischung des Biogases entgegenzuwirken
- Immer den Gasspeicher parallel durchströmen
- Die Gasleitung muss vom Fermenter zum Nachgärer, und dann erst zum Verbrennungsmotor geführt werden

Ammoniak (NH₃)

Nachfolgende Faktoren fördern die Ammoniakbildung:

- Permanente Ausgasung bei einem pH-Wert über 8,3 (vermehrt bei Stoffen wie z.B. Hühnergülle und Eiswasser)
- Sporadische Ausgasung bei Gülleinpumpung in den Gasraum
- Turbulentes Einspülen der Gülle
- Falsch (zu hoch) eingestelltes Rührwerk

Grundsätzlich kann man folgendes feststellen. Je höher die Temperatur, je höher der pH-Wert und je größer die Zerstäubung, desto stärker sind die Ammoniak-Ausgasungen. Dies ist vergleichbar mit der Gülleausbringung.

Da die Ausgasungen sporadisch auftreten, sind zuverlässige Messungen sehr schwer nur möglich. Um die Höhe der Ammoniak-Ausgasungen zu beobachten, dürfen die Messungen nicht immer zur selben Tageszeit durchgeführt werden.

Die geringe Kloppfestigkeit führt zur Selbstzündung an heißen Teilen im Brennraum. Die Folge ist eine schnelle und harte Verbrennung. Dies wiederum führt zu thermischen „Aufschaukelungen“, welche dann zum Klopfen führen. Diese hochfrequenten Schwingungen verursachen Tem-

| | | |
|---|--|--|
| Gaszusammensetzung ^a | 65% CH ₄ 35% CO ₂ | 50% CH ₄ 50% CO ₂ |
| Flammgeschwindigkeit Laminar in cm/sec | 27 | 20 |
| Kloppfestigkeit (Methanzahl) | 133 | 150 |
| Zündtemperatur | ca. 700 ° C | ca. 730 °C |

a. Dichte: CH₄: 0,7 kg/m³ CO₂: 1,9 kg/m³

- Kontinuierliches Beschicken des Fermenters (siehe Tagesverlauf des CH₄-Gehaltes)
- Flache Gaslager, um einer Entmischung des Biogases entgegenzuwirken
- Immer den Gasspeicher parallel durchströmen
- Die Gasleitung muss vom Fermenter zum Nachgärer, und dann erst zum Verbrennungsmotor geführt werden

Ammoniak (NH₃)

Nachfolgende Faktoren fördern die Ammoniakbildung:

- Permanente Ausgasung bei einem pH-Wert über 8,3 (vermehrt bei Stoffen wie z.B. Hühnergülle und Eiswasser)
- Sporadische Ausgasung bei Gülleinpumpung in den Gasraum
- Turbulentes Einspülen der Gülle
- Falsch (zu hoch) eingestelltes Rührwerk

Grundsätzlich kann man folgendes feststellen. Je höher die Temperatur, je höher der pH-Wert und je größer die Zerstäubung, desto stärker sind die Ammoniak-Ausgasungen. Dies ist vergleichbar mit der Gülleausbringung.

Da die Ausgasungen sporadisch auftreten, sind zuverlässige Messungen sehr schwer nur möglich. Um die Höhe der Ammoniak-Ausgasungen zu beobachten, dürfen die Messungen nicht immer zur selben Tageszeit durchgeführt werden.

Die geringe Kloppfestigkeit führt zur Selbstzündung an heißen Teilen im Brennraum. Die Folge ist eine schnelle und harte Verbrennung. Dies wiederum führt zu thermischen „Aufschaukelungen“, welche dann zum Klopfen führen. Diese hochfrequenten Schwingungen verursachen Tem-

peraturen, welche zum Überhitzen der Düsen führen und unter Umständen zum Schmelzen der Kolben oder Abreißen der Zylinderlaufbüchsen führen können. Zusätzlich tritt auch eine Schlagbelastung der Lager auf.

Da sich Ammoniak an Kondensat bindet, kann mit der Abkühlung des Biogases erreicht werden, dass sich Ammoniak an das Kondensat bindet und somit erst gar nicht zum Verbrennungsmotor gelangt. Auch ein Gaswäscher verhindert, dass Ammoniak der Verbrennung zugeführt wird. Mit dem Einbau eines Aktivkohlefilters, welcher die Fähigkeit hat, Gase aufzunehmen und zu binden, kann man beim Anlagenbau obigem Problem vorbeugen.

Eine konstruktive Lösung am Motor ist die geregelte Abgasrückführung. Eine weitere, aber natürlich aus wirtschaftlichen und betrieblichen Bedingungen nur vorübergehende Lösung, ist eine Leistungsreduzierung.

Methanol

Folgende Faktoren fördern die Methanolbildung:

- Zugabe von Glycerin (aus der RME-Herstellung; RME ist Raps-Methyl-Esther oder auch Biodiesel genannt) in den Fermenter kann zur Ausdampfung von Methanol im Gasraum führen
 - Bei Vergärung von Alkoholen tritt vermehrt Methanolbildung auf
- Probleme in Zusammenhang mit Methanol sind sehr ähnlich gelagert wie bei Ammoniak. Trotzdem nachfolgend nochmals eine Schilderung der Probleme und deren Lösungsmöglichkeiten.

Die geringe Klopffestigkeit führt zur Selbstzündung an heißen Teilen im Brennraum. Die Folge ist eine schnelle und harte Verbrennung. Dies wiederum führt zu thermischen „Aufschaukelungen“, welche dann zum Klopfen führen. Diese hochfrequenten Schwingungen verursachen Temperaturen, welche zum Überhitzen der Düsen führen und unter Umständen zum Schmelzen der Kolben oder Abreißen der Zylinderlaufbüchsen führen können. Zusätzlich tritt auch eine Schlagbelastung der Lager auf.

Das Einbringen der Substrate sollte langsam und stetig erfolgen (idealerweise über eine Vorgrube).

Wasser, Wasserdampf

Biogas tritt mit 100 % Wasserdampfsättigung aus. D. h. je höher die Temperatur des Biogases ist, umso mehr Wasser ist im Biogas gebunden.

Nachfolgende Probleme treten in Zusammenhang mit Wasser bzw. Wasserdampf auf:

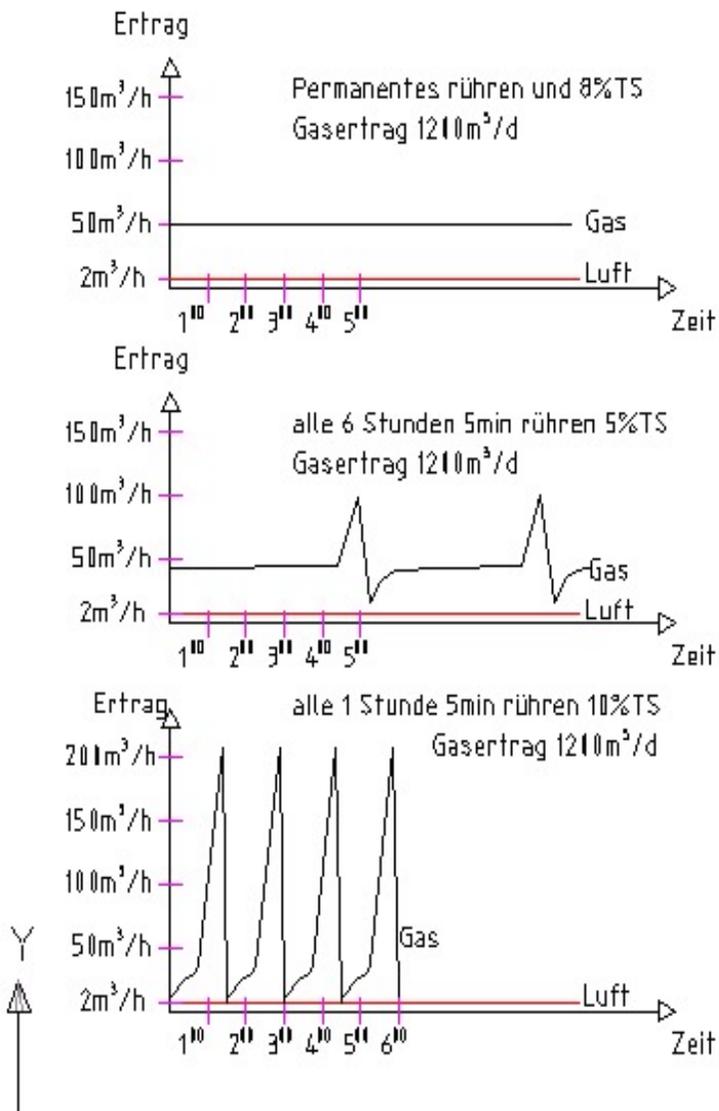
- Es bilden sich in der Gasleitung Wassersäcke welche zu erhöhten Druckverlusten führen
- Wasser führt zu feuchten Gasfiltern, welche wiederum hohe Druckverluste erzeugen
- Der Wirkungsgrad des Motors sinkt, weil das schwere Wasser mitverdichtet werden muss
- Es treten mechanische Probleme mit Gasgebläsen auf
- Wasser bildet mit Schwefelwasserstoff (H_2S) schweflige Säuren. Probleme in Zusammenhang mit H_2S sind im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert

Lösungsmöglichkeiten um das Biogas zu entfeuchten, bestehen im Abkühlen durch Erdleitungen und entsprechend langen Leitungswegen. Schwerer zu realisieren ist ein kühles Gaslager. Mit erhöhten Kosten verbunden sind Gasströmungskühler oder Gaskühler über einen Kompressor.

Schwefelwasserstoff (H_2S)

Schwefelwasserstoff entsteht immer bei Zersetzung von organischen Substanzen. Abhängig von den Substraten können Schwefelwasserstoffgehalte bis zu 20.000 ppm auftreten. Da auch Schwefelwasserstoff nicht kontinuierlich auftritt, dürfen Messungen nicht immer zur selben Tageszeit ausgeführt werden.

Schwefelwasserstoff hat zur Folge, dass die Gasleitungen, Gasregelventile und Gasmagnetventile korrodieren, verkoken, verkleben und zerstört werden. Durch Übersäuerung verliert das Motorenöl seine Schmier- und Kühlwirkung und schädigt den Motor. Dies führt auch zu verkürzten Ölwechselintervallen. Schwefeloxide (Verbrennungsprodukte des Schwefel), und in Wasser gelöste schweflige Säuren greifen nahezu alle metallischen Werkstoffe an. Schwefeloxide führen zum Korrodieren der Abgaswärmetauscher, der Abgasleitungen und der Oxidationskatalysatoren. Es entsteht saurer Regen, die Umwelt wird verschmutzt, es besteht



eine große Geruchsbelästigung durch das Abgas, und nicht zuletzt fehlt der Dünger (in Form von Schwefel) auf den Feldern.

Um die oben erläuterten Probleme schon in der Ursache zu unterdrücken, sollten nachfolgende konstruktive Lösungen an der Biogasanlage angestrebt werden:

- Kontinuierliches Beschicken des Fermenters (siehe Diagramm Tagesverlauf CH_4 -Gehalt auf der zweiten Seite des Beitrages und die drei Diagramme auf der vorigen Seite)
- Die Gasleitung muss vom Fermenter zum Nachgärer und dann erst zum Motor geführt werden
- Der Gasspeicher sollte immer parallel durchströmt werden
- Die am häufigsten eingesetzte Entschwefelungsmöglichkeit besteht durch Einblasen einer bestimmten Menge Sauerstoff in das Gaslager. Dies führt zur Zersetzung des Schwefelwasserstoff in reinen Schwefel. Dieser wird mit der Biogülle wieder als Dünger auf die Felder ausgebracht
- Ein weiteres Verfahren zur Entschwefelung ist das Einbringen von Eisenhydroxid in den Fermenter. Dieser bindet den Schwefelwasserstoff. Ein Nachteil sind hier die relativ hohen laufenden Betriebskosten
- Einbau eines Aktivkohlefilters, welcher die Fähigkeit hat Gase, unter anderem auch Schwefelwasserstoff, aufzunehmen und zu binden.

Anschrift des Autors:
Hans-Jürgen Schnell
Schattbucherstr. 11
88279 Amtzell
Info-hjs@hjsbiogas.de
www.hjsbiogastechnik.de

Anforderungen an die Qualität von Biogas beim Einsatz von Mikrogasturbinen

B. Krautkremer
Institut für Solare Energieversorgungstechnik, Universität Kassel

Es folgen die Folien des Vortrags.

Anforderungen an die Qualität von Biogas beim Einsatz von Mikrogasturbinen

1/13

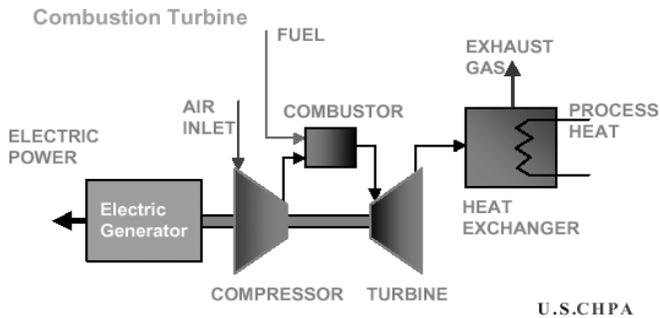
Übersicht

- Funktionsweise von Mikrogasturbinen
- Kritische Bauteile
- Anforderungen an den Brennstoff
- Hauptproblem Wasser
- Brennstoffvordruck
- Aktivitäten des ISET e.V.
- Zusammenfassung



Mikrogasturbine Arbeitsweise

2/13



Institut für Solare Energieversorgungstechnik
 Verein an der Universität Kassel
 Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
 Dipl.-Ing. B. Krautkremer

Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen



Der Gasturbinenzyklus

3/13

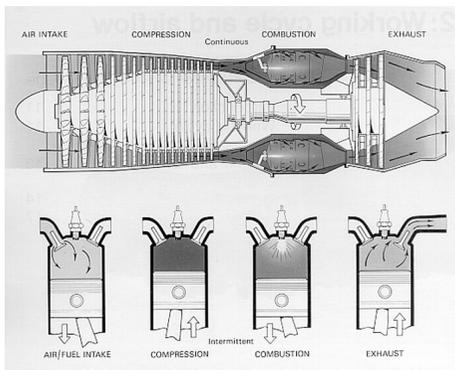


Fig. 2-1 A comparison between the working cycle of a turbo-jet engine and a piston engine.
 Quelle: The Jet Engine, Rolls Royce Aerospace Group

Merkmale:

- Kontinuierliche Verbrennung
- Brennstoffdruck • Brennkammerdruck
- Hohe Materialtemperaturen
- Hochwertige Materialien
- Keine Kondensation in der Maschine
- Hohe Strömungsgeschwindigkeiten

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
 Verein an der Universität Kassel
 Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
 Dipl.-Ing. B. Krautkremer

Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen



Beispiel einer Mikrogasturbine

4/13



Capstone 28kW_e

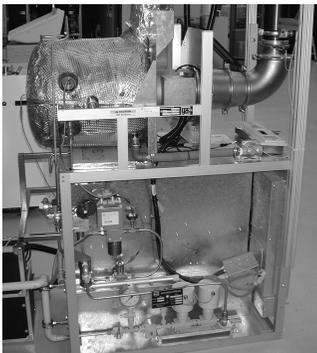
Institut für Solare Energieversorgungstechnik
Verein an der Universität Kassel
Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
Dipl.-Ing. B. Kraußkremer

Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen

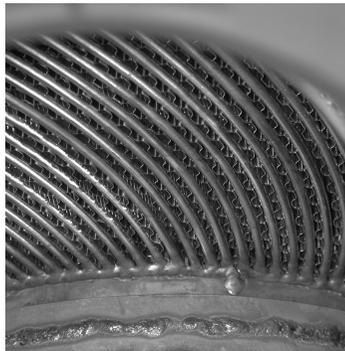


Brennstoffsystem und Rekuperator einer Mikrogasturbine

5/13



Brennstoffsystem



Detailansicht des Rekuperators

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
Verein an der Universität Kassel
Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
Dipl.-Ing. B. Kraußkremer

Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen



Kritische Bauteile

6/13

| Bauteil | Schäden |
|--------------------|---|
| Verdichter | Erosion der Profile, Korrosion, Anhaftungen |
| Turbine | Erosion der Profile, Korrosion, Heißgaskorrosion, Anhaftungen |
| Brennstoffsystem | Verstopfungen, Verklebungen, Erosion, Korrosion |
| Brenner | Korrosion, Erosion, Überhitzung, Flammenrückschlag, Verkokung, Belagbildung |
| Brennkammer | Überhitzung, Belagbildung, Korrosion |
| Rekuperator | Korrosion, Belagbildung, Verstopfung |
| Abgaswärmetauscher | Korrosion, Verstopfung |
| Brenngasverdichter | Korrosion, Kondensatbildung |

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
 Verein der Universität Kassel
 Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
 Dipl.-Ing. B. Krautkremer



Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen

Mögliche Störstoffe

7/13

| | |
|--|--|
| Fest: • Stäube • Asche • Siloxane | • Erosion von Verdichter, Turbine und Brennern • mechanische Behinderung (Klemmen) von Ventilen, Verdichter und Turbine • Verstopfung von Brennstoffsystem und Rekuperator |
| Flüssig • Wasser • Säuren | • Korrosion von Brenngasverdichter und Brennstoffsystem Verstopfung • Erosion der Düsen u. Ventile |
| Gasförmig • Schwefelwasserstoff • Wasserstoff • Ammoniak | • Korrosion der Brenner- und Brennkammerschäden • Lokale Überhitzungen • Schadstoffbildung |

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
 Verein der Universität Kassel
 Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
 Dipl.-Ing. B. Krautkremer



Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen

Anforderungen an gasförmige Brennstoffe (Biogas)

8/13

| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| Heizwert [MJ/Nm ³] | 36,5-45 |
| Spezifische Dichte relativ zur Luft | 0,85-1 |
| Druck [bar] | 3,4-10,3 |
| Temperatur °C | 0-50 |
| Taupunkt | 20° über Drucktaupunkt |

| | |
|---------------------------|----------|
| Brennbarer Anteil [% Vol] | 30-100 |
| Wasserstoff [%Vol] | 0-5 |
| Wasserdampf [% Vol] | 0-5 |
| Sauerstoff [% Vol] | 0-10 |
| Kohlendioxid [%Vol] | 0-50 |
| Stickstoff [% Vol] | 0-50 |
| Schwefelwasserstoff ppm | 0-70.000 |

| Calorific Value (HHV) Max MJ/m ³ (Btu/ft ³) | Calorific Value (HHV) Min MJ/m ³ (Btu/ft ³) | Supply Pressure Max kPa Gage (psig) | Supply Pressure Min kPa Gage (psig) |
|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 45 (1130) | 28 (700) | 310 (55) | 276 (50) |
| 28 (700) | 24 (600) | 414 (60) | 345 (50) |
| 24 (600) | 20 (500) | 448 (65) | 379 (55) |
| 20 (500) | 18 (450) | 483 (70) | 414 (60) |
| 18 (450) | 16 (400) | 517 (75) | 448 (65) |
| 16 (400) | 14 (350) | 552 (80) | 483 (70) |

heizwertabhängiger Brennstoffvordruck

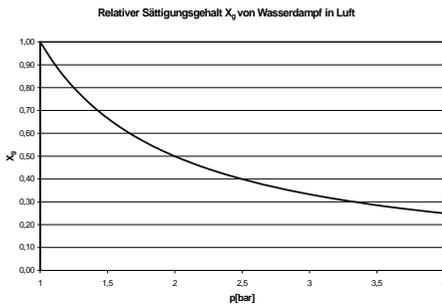
Institut für Solare Energieversorgungstechnik
 Verein an der Universität Kassel
 Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
 Dipl.-Ing. B. Krauckremer

Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen



Hauptproblem: Wasser

9/13



Druckabhängigkeit des Taupunktes

Kondensatbildung im Brennstoffsystem:

- Startschwierigkeiten
- Druckschwankungen, Verbrennungsinstabilitäten
- Korrosion
- Erosion
- Ausfall der Ventile
- Problematisch für Brenngasverdichter

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
 Verein an der Universität Kassel
 Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
 Dipl.-Ing. B. Krauckremer

Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen



Wasserentfernung

10/13



Gasaufbereitung für Deponiegas zur Versorgung von 10 Mikroturbinen à 30 kW el.

Verschiedene Möglichkeiten:

- Kältetrocknung
- Überverdichtung und Expansion mit Wasserabscheider
- Adsorptionsverfahren
- Membranverfahren
- Erwärmung
- Kombinationsverfahren

Möglichst Verfahren mit Nutzung der Abwärme!

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
Verein an der Universität Kassel
Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
Dipl.-Ing. B. Krautkremer

Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen



Stabilität des Brennstoffdruckes

11/13



Biogas Fuel Kit von Capstone

Konstanter Brennstoffvordruck ist zwingend erforderlich ($\pm 2\%$ des Nominaldruckes).

Druckschwankungen werden mit sinkendem Heizwert kritischer.

Maßnahmen: Druckregler vor der Maschine und/oder ausreichende Volumina.

Ungünstiges Druck /Volumenstrom-Verhältnis (28 kW Capstone: 5,5bar / 20Nm³/h)

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
Verein an der Universität Kassel
Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
Dipl.-Ing. B. Krautkremer

Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen



Aktivitäten des ISET e.V. im Bereich der Biogasnutzung

12/13

- Systemintegration der Gasaufbereitung (systemtechnische Betrachtung der Gesamtanlage, Gasaufbereitung mit Abwärme)
- Fallangepasste Verfahrenswahl
- Komponentenidentifikation zur wirtschaftlichen Gasaufbereitung
- Prozessvarianten (Pilotierung, Teilverdichtung, Mischung...)
- Neue Gasreinigungsverfahren
- Maschinenregelung zur Anpassung an unterschiedliche / schwankende Brennstoffqualität
- Bestimmung der Systemeigenschaften bei unterschiedlicher Brennstoffqualität

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
Verein an der Universität Kassel
Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
Dipl.-Ing. B. Kraukremer



Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen

Zusammenfassung und Ausblick

13/13

- Kernaggregat ist hervorragend zur Verwendung von Biogas geeignet
(tolerant gegenüber Brennwertschwankungen und Schwefelwasserstoff)
- Hervorragende Emissionswerte auch bei schwankender Gasqualität bei entsprechender Regelung
- Hauptprobleme im Bereich der Peripherie
- Es fehlen geeignete Brenngasverdichter
- Gasaufbereitung muss systemtechnisch integriert werden
- Siloxane bereiten auch bei Mikrogasturbinen erhebliche Schwierigkeiten

Institut für Solare Energieversorgungstechnik
Verein an der Universität Kassel
Bereich Energetische Biomassenutzung, Hanau
Dipl.-Ing. B. Kraukremer



Energetische Nutzung von Biomasse mit Wärmekraftmaschinen

Anforderungen beim Einsatz von Biogas in Brennstoffzellen

M. Ott und D. Tamm
Schmack Biogas AG

1 Einleitung

Brennstoffzellen (BZ) sind elektrochemische Geräte, die in der Lage sind, die in einem Brenngas enthaltene chemische Energie durch kontrollierte elektrochemische Reaktionen in elektrische Energie umzuwandeln. Sie gleichen im Aufbau herkömmlichen Batterien, die als Hauptelemente zwei durch ein Elektrolyt getrennte Elektroden (Anode und Kathode) besitzen.

Dabei läuft in der Summe die gleiche chemische Reaktion wie bei einer Verbrennung des Gases im Motor ab, jedoch sind Oxidation und Reduktion räumlich getrennt, so dass die beteiligten Elektronen über einen externen elektrischen Verbraucher geleitet werden können. Diese direkte Energieumwandlung hat gegenüber Verbrennungsmotoren den Vorteil, dass der Umweg über thermische und mechanische Energie vermieden wird, wodurch BZ sehr hohe elektrische Wirkungsgrade bis über 50 % erzielen können. Außerdem wird durch die räumliche Trennung von Brennstoff und Oxidationsmittel (Luft) die Entstehung von Schadstoffen wie z.B. Stickoxiden prinzipiell verhindert. Somit erzielen BZ im Allgemeinen sehr gute Abgaswerte.

2 Brennstoffzellen-Typen

BZ werden gewöhnlich nach dem benutzten Elektrolyten benannt, da dieser die Betriebseigenschaften maßgeblich beeinflusst. Danach werden folgende Typen unterschieden:

- Alkalische BZ (Alcaline Fuel Cell, AFC)
- Phosphorsäure-BZ (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)
- Polymer-Elektrolyt-BZ (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC; andere Bezeichnung: Protone Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)
- Schmelzcarbonat-BZ (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)
- Festoxid-BZ (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

Einen Sonderfall stellt die Direktmethanol-BZ (DMFC) dar, die ähnlich der PEFC eine Membran als Elektrolyt hat, aber im Unterschied zu allen anderen Typen flüssiges Methanol statt Wasserstoff umsetzt. Die Alkalische BZ kann nur mit reinem Wasserstoff und reinem Sauerstoff betrieben werden [3], weshalb sie im Wesentlichen in der Raumfahrt zum Einsatz kommt und für den Einsatz im Biogas-Bereich ungeeignet ist. Daher soll im Weiteren nicht näher auf ihre Besonderheiten eingegangen werden. Eine Übersicht über die verschiedenen Typen mit Betriebstemperatur und Reaktanden gibt Abb. 1:

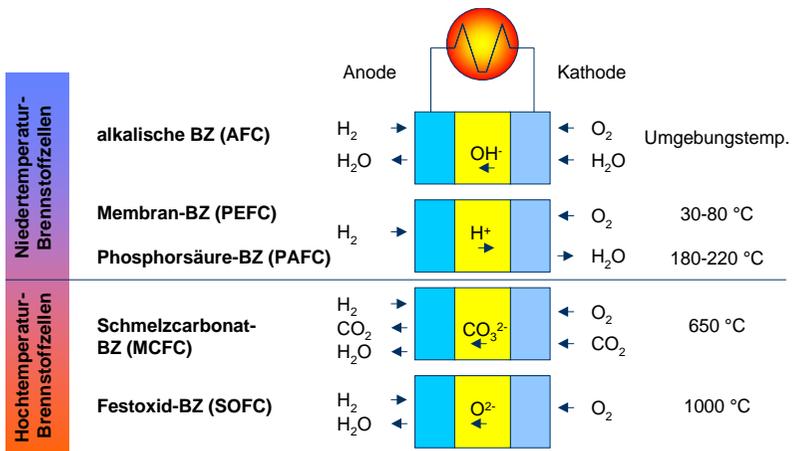


Abbildung 1: Brennstoffzellen-Typen

3 Anforderungen an die Gasqualität

3.1 Mechanismen

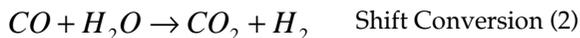
Um die Anforderungen der verschiedenen BZ-Systeme an die Gasqualität zu verstehen, ist es hilfreich, den Weg des Gases und die verschiedenen chemischen und elektrochemischen Reaktionen zu betrachten.

Wie der Abb. 1 zu entnehmen ist, benutzen alle BZ-Typen (außer der bereits erwähnten DMFC) Wasserstoff als Anodengas. Daher muss beim Einsatz von Biogas, in dem Methan der Energieträger ist, dieses grundsätzlich mittels Reformier in ein wasserstoffreiches Gemisch umgewandelt werden [4]:



Diese stark endotherme Reaktion läuft bei hohen Temperaturen (bis 900 °C) ab. Daher ist bei Niedertemperatur-BZ ein externer, beheizter Reformier nötig, während bei Hochtemperatur-BZ die Reformierung intern ablaufen kann.

Mit einer nachgeschalteten Shift-Reaktion, für die in der Regel nickelhaltige Katalysatoren eingesetzt werden, kann die Wasserstoff-Ausbeute durch Oxidation des Kohlenmonoxids weiter erhöht und dessen Konzentration gesenkt werden:



Schließlich gibt dieses wasserstoffreiche Reformiergas auf der Anode Elektronen ab. Zur Beschleunigung dieser elektrochemischen Reaktion werden Katalysatoren eingesetzt, die umso teurer und empfindlicher gegen Gasverunreinigungen sind, je niedriger die Betriebstemperatur liegt.

Aus diesen allgemeinen Betrachtungen ergeben sich die wichtigsten Anforderungen an die Reinheit des Brenngases und die Grenzwerte für verschiedene Verunreinigungen. Zu den Grenzwerten ist jedoch anzumerken, dass oftmals noch keine gesicherten Werte vorliegen und daher konservativ sehr hohe Reinheiten gefordert werden, obwohl das System möglicherweise höhere Konzentrationen tolerieren würde.

3.2 Einfluss und Grenzwerte verschiedener Biogas-Bestandteile

In Tabelle 1 sind neben der Biogas-Zusammensetzung einer beispielhaften Biogasanlage in Haimhausen die für verschiedene Brennstoffzellentypen geltenden Grenzwerte wichtiger Komponenten zusammengefasst. Auf einige wird im Folgenden näher eingegangen.

Tabelle 1: Spezifikationen für verschiedene Brennstoffzellentypen und Biogas-Zusammensetzung an der Anlage Haimhausen

| BZ-Typ → | | PEFC | PAFC | MCFC | SOFC | Biogas (Haimhausen) |
|------------------|-------------------|---------------------|--|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Betriebstemp. | °C | 30-80 | 180-220 | 650 | 1000 | |
| CH ₄ | % | – | > 95 [3] | – | – | 50-60 |
| CO ₂ | % | – | < 3 [3] – [5, 6] | – | – | 40-45 |
| CO | ppm | 20 [3] | < 10.000 [2] | – | – | 0 |
| O ₂ | % | – | < 0,2 [3] | < 4 [1] | | 0-2 |
| S gesamt | ppm | < 0,1 [1] | < 6 [3] | < 0,1 [1] < 15 [2] | < 0,1 [1] < 1 [2] | H ₂ S: 0-350 COS: 0-3 |
| NH ₃ | ppm | | < 500 [3] | < 400 [1] < 10000 [2] | < 5000 [2] | 0-100 |
| HCl | ppm | | < 1 mg/m _N ³ [3] | < 0,1 [1] | | 0 |
| N ₂ | % | – | < 4 % [3] | – | – | |
| H ₂ O | T _D °C | nicht kondensierend | | | | 10-25 |

3.2.1 Methan

BZ stellen an den Methangehalt des Brenngases geringe Anforderungen, da die internen elektrochemischen Reaktionen auch bei starken Verdünnungen ablaufen können (vgl. auch 2. unter 3.2.4. Kohlendioxid).

3.2.2 Schwefelverbindungen

Wegen der Nickelkatalysatoren im Reformiersystem, die von Schwefelverbindungen sehr leicht vergiftet werden, ist eine nahezu vollkommene Entschwefelung Voraussetzung für den Einsatz von Biogas. Dies ist weitgehend **unabhängig** vom nachgeschalteten BZ-Typ.

3.2.3 Wasserdampf

Eine weitere Gemeinsamkeit für den Betrieb der verschiedenen BZ-Typen ergibt sich aus dem Wasserbedarf der Reformier-Reaktionen: Für jedes Methan-Molekül werden stöchiometrisch zwei Wassermoleküle benötigt, weshalb das im Biogas enthaltene Wasser im Prinzip durchaus erwünscht, ja nicht einmal ausreichend ist und Wasserdampf zugesetzt werden muss. Enthält das zu reformierende Gas zu wenig Wasserdampf, so kommt es im Reformier zur Bildung von Ruß, der die Katalysator-Oberflächen zusetzt. Trotzdem ist ggf. eine vorherige (geringe) Entfeuchtung notwendig, um eine Kondensation im Leitungssystem zu verhindern.

3.2.4 Kohlendioxid

Kohlendioxid ist zunächst in jedem Reformiergas zu großen Teilen enthalten und hat auf die Leistung von BZ-Systemen die folgenden Auswirkungen:

1. Durch die Verdünnung des eigentlichen Brenngases (Methan bzw. Wasserstoff) sinkt die Energiedichte. Somit muss eine größere Gasmenge auf Betriebstemperatur gebracht werden, was sich negativ auf den Gesamtwirkungsgrad auswirkt.
2. Die Konzentration von Methan/Wasserstoff an der Anode ist niedriger. Dadurch sinkt nach der Nernstschen Gleichung das Potenzial der Zelle, dadurch geringfügig auch der Wirkungsgrad.
3. Im Falle der MCFC wird das CO₂-reiche Abgas der Anode mit Luft vermischt auf die Kathode geleitet. Dort nimmt neben dem Luftsauerstoff auch das CO₂ an der Kathodenreaktion teil (vgl. Abb. 2). Daher führt hier die Anwesenheit von CO₂ nach der Nernstschen Gleichung zu einer Erhöhung der Zellspannung. Da die Kathodenreaktion im Vergleich zur Anodenreaktion sehr langsam verläuft,

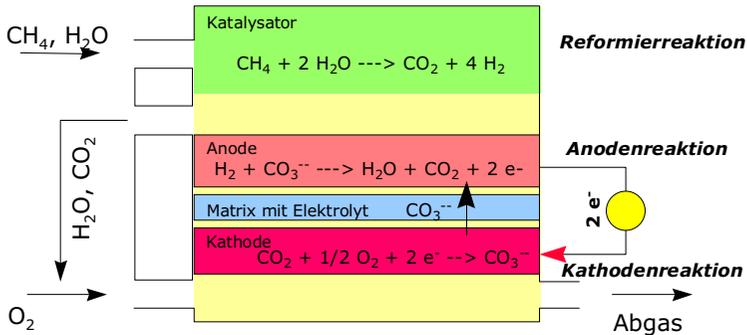


Abbildung 2: Reaktionen in einer MCFC

ist dieser Effekt stärker als die Verringerung des Potentials auf der Anode, so dass netto eine höhere Zellspannung und damit ein höherer Wirkungsgrad zu beobachten ist.

3.2.5 Kohlenmonoxid

Auch Kohlenmonoxid hat auf die verschiedenen BZ-Typen sehr unterschiedliche Auswirkungen: Während es in Hochtemperatur-BZ als Brenngas genutzt werden und den Wirkungsgrad positiv beeinflussen kann, ist es in Niedertemperatur-BZ unerwünscht, da es dort die Katalysatoren schädigt. Dies betrifft insbesondere die PEFC, für die selbst bei Verwendung von CO-toleranten Pt-Ru-Katalysatoren nicht mehr als ca. 20 bis maximal 100 ppm CO verträglich ist. Daher werden hier an die Shift-Reaktion (2) sehr hohe Anforderungen gestellt.

3.2.6 Sauerstoff

Obwohl im Brenngas enthaltener Sauerstoff Brennstoffzellen nicht direkt schädigt, werden für ihn oft Grenzwerte angegeben, da er auf der Anode mit den anderen Gasbestandteilen (Methan, Wasserstoff) exotherm reagieren und daher zu lokalen thermischen Schäden führen kann. Die bei einer geregelten biologischen Entschwefelung normalerweise auftretenden Sauerstoff-Konzentrationen stellen jedoch kein Problem dar.

3.2.7 Weitere Verunreinigungen

Um Verstopfungen der sehr feinen Gaskanäle in BZ zu vermeiden, müssen ggf. feste Partikel abgetrennt werden. Ammoniak wirkt wie in anderen Systemen korrosiv und darf daher nur in mäßigen Mengen im Gas enthalten sein. Daher kommt auch der mitunter angegebene Grenzwert für Stickstoff, welcher auf den Katalysatoren zu Ammoniak reagieren kann. Korrosion ist auch der Grund für Grenzwerte bei chlor- und fluorhaltigen Verbindungen.

3.3 Zusammenfassung

Die negativen Auswirkungen, die Gasverunreinigungen auf BZ-Systeme haben, lassen sich also im Wesentlichen in drei Gruppen einteilen:

- **Korrosion:** Erstens führen, ebenso wie in herkömmlichen BHKW, Komponenten wie Schwefelverbindungen, Ammoniak oder Wasserdampf zu Korrosionserscheinungen.
- **Vergiftung:** Zweitens gibt es spezifische Empfindlichkeiten der zum Einsatz kommenden Katalysatoren gegenüber einzelnen Verunreinigungen. Dies betrifft insbesondere Schwefelverbindungen und Kohlenmonoxid.
- **Verdünnung:** Drittens führt die Verdünnung des Methans (durch Kohlendioxid) i.A. zu verringerten Wirkungsgraden.

3.4 Ausblick

Vergleicht man die Anforderungen, die von BZ-Systemen an die Biogasqualität gestellt werden, mit üblichen Biogas-Zusammensetzungen (siehe Tabelle 1), so zeigen sich im Wesentlichen zwei Problemfelder, die allen BZ-Typen gemeinsam sind:

3.4.1 Entschwefelung

Bisher etablierte Entschwefelungsverfahren lassen sich grob in folgende Gruppen einteilen:

- Vornehmlich aus der Erdgasindustrie sind Verfahren bekannt, die sehr hohe Entschwefelungsleistungen erzielen, jedoch wegen ihrer Komplexität sehr kapitalintensiv sind. Hierzu gehören beispiels-

weise Aminwäschen mit nachgeschalteter Claus-Einheit oder die Druckwechsel-Adsorption.

- Auf der anderen Seite stehen Verfahren, die zwar einfach aufgebaut sind und daher geringe Investitionskosten verursachen, andererseits aber entweder nur begrenzte Entschwefelungsleistungen erbringen (z.B. biologische Entschwefelung, Eisenmassen) oder durch Chemikalienverbrauch im Betrieb relativ teuer sind (z.B. Aktivkohle).

3.4.2 Entfeuchtung

Unter Umständen – auch abhängig vom gewählten Entschwefelungsverfahren – ist es notwendig, Biogas weiter zu trocknen als dies durch die üblichen Kühlschleifen im Erdreich geschieht. Andererseits ist eine extreme Trocknung wie zur Einspeisung ins Erdgasnetz weder nötig noch sinnvoll, da sie mit erheblichem Aufwand verbunden wäre. Hier wäre die Entwicklung eines einfachen, möglichst wartungsfreien Trocknungsverfahrens mit geringen Betriebskosten wünschenswert.

Gerade um den attraktiven dezentralen Charakter von Biogasanlagen zu erhalten – auch große Anlagen sind im Vergleich zu anderen Technologien als dezentral anzusehen! – ist es notwendig, Techniken zu entwickeln, die trotz hoher Reinigungsleistung einfach aufgebaut und zu bedienen sind und sich somit nahtlos in den Technologie-Kontext von Biogasanlagen einfügen. Dies könnte der Biogasnutzung ihren dezentralen Charakter mit den entsprechenden Vorteilen erhalten:

1. Einsparung von Treibhausgasen: Dezentrale Biogasanlagen vergären anteilig mehr Wirtschaftsdünger. Durch die kontrollierte Vergärung dieser Wirtschaftsdünger wird besonders die Freisetzung von Methan aus der Düngewirtschaft vermindert, was einen noch zusätzlichen CO₂-Minderungseffekt neben der erneuerbaren Stromproduktion schafft.
2. Netzentlastung: Bei dezentraler Einspeisung wird das periphere Leitungsnetz gestützt und weniger Transportkapazitäten in den Verteilungsnetzen beansprucht.

4 **Forschungsprojekt: Einsatz von landwirtschaftlich erzeugtem Biogas zur Gewinnung elektrischer Energie mittels Brennstoffzellen**

Um die angesprochenen notwendigen Entwicklungsschritte anzugehen, führt die Schmack Biogas AG zur Zeit ein von der FNR sowie von der e.on Energie AG gefördertes Forschungsprojekt durch, dessen Ziel der Vergleich unterschiedlicher Gasreinigungstechniken in Hinblick auf Reinigungsleistung und Kosten sowie die Nutzung des gereinigten Biogases in einer Laborbrennstoffzelle (Abb. 3) ist.



Abbildung 3: MCFC-Laborstack der Firma MTU CFC Solutions GmbH

Als Brennstoffzelle wurde für dieses Projekt eine Labor-MCFC der Firma MTU CFC Solutions GmbH gewählt, da dieser BZ-Typ einige biogasspezifischen Vorteile besitzt:

- Wie bereits oben beschrieben, kann der hohe CO_2 -Gehalt des Biogases Gewinn bringend genutzt werden. So haben neue Untersuchungen gezeigt, dass anders als bei anderen BZ-Typen CO_2 zu einer Steigerung des Wirkungsgrades führt. Eine kostspielige CO_2 -Abtrennung entfällt somit.
- Außerdem eröffnen sich durch die hohe Betriebstemperatur von 650 °C neue Möglichkeiten zur Nutzung der Abwärme. Die Abwärme liegt auf einem hochwertigen Niveau vor (ist „exergie-

reich“), so dass sie nun auch für Anwendungen wie z.B. die Bereitstellung von Prozesswärme oder Heißdampf genutzt werden kann. Dies wiederum ermöglicht die Erschließung neuer Standorte für Biogasanlagen.

Aufgrund der in Tabelle 1 genannten Anforderungen an das gereinigte Gas sowie der Zusammensetzung des Biogases an der Versuchsanlage in Haimhausen liegt der Schwerpunkt der Gasreinigung auf der Entfernung von Schwefelkomponenten sowie der mäßigen Entfeuchtung. Dabei werden vor allem Technologien untersucht, die sich aufgrund eines einfachen Aufbaus gut in den Kontext der Biogas-Erzeugung integrieren lassen und einen nur geringen Wartungs- und Betriebsaufwand erfordern.

4.1 Gasreinigungstechnologien

Die untersuchten Verfahren zur Entschwefelung umfassen:

- Eisenmassen zur kostengünstigen und technisch einfachen Grobreinigung bis ca. 1 ppm H₂S.
- Aktivkohlen zur Feinreinigung unter 0,1 ppm H₂S.
- Eisen(III)-Lösungen zur Grobreinigung bei größeren Anlagen.
- Nasse Wäschen mit und ohne zusätzliche Chemikalien.
- Aminwäschen
- Verfahren mit Glykolen
- Membranverfahren

Zur Entfeuchtung ist derzeit ein geschlossenes, weitgehend wartungsfreies Glykol-System im Test, mit dem bei einem Taupunkt von unter 10 °C zuverlässig Kondensation im Rohrsystem verhindert werden kann.

4.2 Analyse

Zur Kontrolle der Reinigungsleistung wurde eine umfangreiche Analytik inklusive eines Gaschromatographen (GC) installiert, mit der quasi-kontinuierlich die Qualität von Roh- bzw. Reingas überwacht werden kann.

4.2.1 Carbonyl-Sulfid

Als ein wichtiges, wenn auch unerwartetes Ergebnis des Projekts wurde bei den GC-Analysen, die spezifisch Schwefelkomponenten nachweisen, neben dem bekannten Schwefelwasserstoff regelmäßig auch die Verbin-

dung COS (Carbonyl-Sulfid) nachgewiesen. Dieser Stoff, der anders als H₂S bisher in der Diskussion kaum Beachtung fand, ist im Biogas in Haimhausen in Konzentrationen bis ca. 2 ppm enthalten und liegt damit deutlich über der Toleranzgrenze für MCFC von 0,1 ppm. Die besondere Herausforderung liegt hier in der Tatsache, dass COS durch die meisten Entschwefelungsverfahren nicht oder nur teilweise erfasst wird.

Daher ist – neben der Definition geeigneter Verfahren zur COS-Entfernung – Aufgabe für den weiteren Verlauf des Projekts auch, das Gas anderer Anlagen auf COS hin zu untersuchen.

Das Projekt läuft seit Februar 2002 und soll bis Ende 2003 abgeschlossen werden.

5 Quellen

- /1/ MTU CFC Solutions GmbH, 81663 München/Germany
- /2/ T. Schwab, Potenzielle Primärbrennstoffe für stationäre und mobile Brennstoffzellen, Studienarbeit, Band 382, Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung, Universität Stuttgart, 2003
- /3/ Sechstes Fachforum, Einsatz von Brennstoffzellen, Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e.V. (OTTI), Regensburg, 1999
- /4/ Blomen, L. J. M. J.; Mugerwa, M. N.: Fuel Cell Systems. Plenum Press, New York, 1993
- /5/ Naumann, S. T.; Myrén, C.: Fuel processing of biogas for small fuel cell power plants. Journal of Power Sources 56 (1995), pp. 45–49
- /6/ Spiegel, R. J.; Trocciola, J. C.; Preston, J. L.: Test results for fuel-cell operation on landfill gas. Energy 22 (1997), No. 8, pp. 777–786

Anschrift der Autoren:

Dipl.-Chem. Markus Ott, Dipl.-Ing. Daniel Tamm

Schmack Biogas AG

Bayernwerk 8

92421 Schwandorf

markus.ott@schmack-biogas.com

Kraftstoffe aus Biogas

S. Reher
farmatic biotech energy ag

Der Auswahl von alternativen Nutzungsformen für Biogas wird künftig eine größere Bedeutung als bisher zukommen, da Standorte mit Wärmenutzungskonzepten immer weniger zur Verfügung stehen. Ein Möglichkeit Biogas alternativ zur herkömmlichen Kraft-Wärmekopplung zu nutzen, ist die Herstellung von Biokraftstoffen.

Einflussfaktoren für Biokraftstoffe

Bei der Auswahl in Frage kommender Biokraftstoffe sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen, die für die erfolgreiche Umsetzung entscheidend sind.



Neben dem Umweltschutz, der insbesondere die Transporte, die Abfallstoffe der Produktion, sowie den Energiebedarf einschliesst, spielen für den Endkunden vor allem die gute Verfügbarkeit des Kraftstoffes, der Fahrkomfort mit diesem Kraftstoff und natürlich die Kosten eine wichtige Rolle. Wobei neben den eigentliche Kraftstoffkosten auch die Umrüstungs- bzw. Anschaffungskosten für das Fahrzeug zu berücksichtigen sind. Die derzeitige politische Unterstützung für Biokraftstoffe auf EU und Bundesebene wird der Entwicklung geeigneter Techniken einen entscheidenden Verstoß ermöglichen.

Die kürzlich in Kraft getretene EU-Richtlinie 2003/30/EG Biokraftstoffe greift hier den Gedanken des Kyoto-Protokolls über die Begrenzung bzw. Reduktion von Treibhausgasen aus dem Verkehrssektor auf. Bis Ende 2005 sollen 2 % der verkauften Otto- und Dieselmotorkraftstoffe durch Biokraftstoffe substituiert werden. Bis auf 5,75 % soll der Anteil dann bis Ende 2010 steigen.

Die Bundesrepublik Deutschland fördert die Einführung von Biokraftstoffen durch die Befreiung von der Mineralölsteuer bis Ende 2008.

Kraftstoffherstellung aus Biogas – Technische Umsetzung

Die Herstellung von Kraftstoffen aus Biogas kann auf verschiedenen Wegen geschehen. Sowohl gasförmige als auch flüssige Energieträger lassen sich aus Biogas herstellen.

Die Qualität des eingesetzten Biogases bestimmt nicht nur die Qualität des Endproduktes, sondern auch die Standzeit empfindlicher Teile wie Katalysatoren und Reformer in der Herstellung selbst. Laboruntersuchungen von Biogas haben ergeben, dass außer dem, in hohen Konzentrationen vorhandenen, Schwefelwasserstoff nur wenig andere Störgase vorhanden sind. Insbesondere langkettige, chlorierte oder aromatische Kohlenwasserstoffe konnten nur in geringen Spuren nachgewiesen werden, bzw. lagen unterhalb des Messbereichs.

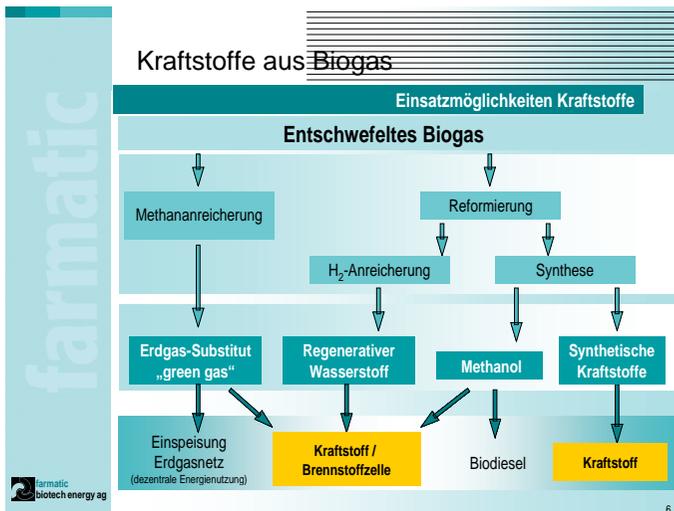
Anhand von drei Beispielen soll die Herstellung von Kraftstoffen aus Biogas erläutert werden.

Wie bei allen Anwendungen spielt auch bei der Kraftstoffherstellung die Entfernung des Schwefelwasserstoffes eine wichtige Rolle. In den meisten Biogasanlagen hat sich mittlerweile der Einsatz einer biologischen Entschwefelung etabliert. Die Entschwefelung erfolgt durch Mikro-

Biogaszusammensetzung

| Ausgangsstoff | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Gasbestandteil | Biogas |
| Methan | 60 Vol-% |
| Kohlendioxid | 37 Vol-% |
| Sauerstoff | < 1 Vol-% |
| Stickstoff | < 1 Vol-% |
| Schwefelwasserstoff | 3000 - 4500 ppm |
| Wasser | gesättigt feucht |
| C2 – C6 | < 0,01 Vol-% |
| Aromatische Kohlenwasserstoffe | < 4 mg/m ³ |
| Chlorierte Kohlenwasserstoffe | < 3 mg/m ³ |
| Siloxane | < 0,06 mg Si/m ³ |
| Ammoniak | < 0,06 mg/m ³ |

7



organismen, die in der Lage sind bei Anwesenheit von Sauerstoff den Schwefelwasserstoff zu Schwefel oder Schwefelsäure zu oxidieren. Die Endprodukte werden aus dem System ausgespült.

green gas

Kraftstoffherstellung I

Gasqualitäten – Erdgas / "green gas"

| | Erdgas nach DVGW G 260 | "green gas" für Fahrzeugbetankung ISO / DIS 15403 |
|---|--|---|
| Brennwert [H₂] | 8,4 - 13,1 kWh/m ³ | keine Mindestwerte |
| CH₄ | keine Mindestwerte | keine Mindestwerte (>96% gem. OEM-Erfahrungen) |
| CO₂ | keine Höchstwerte | < 3 % |
| O₂ | • 3 % trockenes Netz / • 5 % feuchtes Netz | < 3 % |
| N₂ | keine Höchstwerte | keine Höchstwerte |
| Kohlenwasserstoffe | < Kondensationspunkt (bei jeweiligem Druck / Temperatur) | < 1% |
| Wasser | < Kondensationspunkt (bei jeweiligem Druck / Temperatur) | < 0,03 g/m ³ |
| Öl | keine Angaben | < 70 - 200 mg/m ³ |
| Glykol / Methanol | keine Angaben | technisch frei |
| Gesamt-Schwefel (ohne Odorierungsmittel) | • 30 mg/m ³ | < 120 mg/m ³ |
| Mercaptanschwefel | • 6 mg/m ³ | < 15 mg/m ³ |
| H₂S | • 5 mg/m ³ | < 5 mg/m ³ |
| Staub | technisch frei | technisch frei < 1µm |

tarmatic
biotech energy ag

9

Nach der biologischen Entschwefelung erfolgt eine Verdichtung des Gases, eine Feinentschwefelung und Trocknung des Gases, bevor es der Druckwechseladsorptionsstufe zugeführt wird. Bei dieser Art der Aufbereitung macht man sich die Eigenschaften eines Kohlenstoffmolekularsiebes zunutze, dass unter Druck Kohlendioxid adsorbiert und bei Druckentlastung wieder abgibt. Das so aufbereitete Gas wird gleichzeitig bis auf einen Taupunkt von ca. -40°C getrocknet und kann anschließend für die Fahrzeugbetankung verdichtet werden.

Je nachdem ob die Betankung direkt vor Ort erfolgt, oder zunächst ein Transport über das Erdgasnetz erforderlich ist, sind leicht unterschiedliche Anforderungen an die Gasqualität zu erfüllen. Für den Einsatz als Kraftstoff ist die ISO/DIS 15403 zu erfüllen, während für Erdgas das DVGW Arbeitsblatt G 260 zu beachten ist.

Generell ist festzuhalten, dass die Regelungen für die Aufbereitung zu Erdgas strenger sind, als die der Fahrzeugbetankung. Der wesentliche Unterschied besteht in den zulässigen Schwefelkonzentrationen, die im Erdgas nur sehr geringe Werte erreichen dürfen.

Sowohl in Schweden, als auch in der Schweiz gibt es Beispiele für die erfolgreiche Aufbereitung von Biogas und anschließende Fahrzeugbetankung, sowie Netzeinspeisung. In Deutschland befindet sich zurzeit die Biogasanlage Schleswig im Bau, wo die farmatic biotech energy ag erstmals die Fahrzeugbetankung und Einspeisung ins Erdgasnetz realisieren wird.

Wasserstoff

Kraftstoffherstellung II

Gasqualität - Biogas / Wasserstoff PEM

| | Biogas | Produktgas |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Brennwert [Hs,n] | ~ 6,4 kWh/m ³ | ~ 2,9 kWh/m ³ |
| CH₄ | 64 Vol-% | < 5,0 ppm |
| CO₂ | 34 Vol-% | < 5,0 ppm |
| O₂ | 2 Vol-% | < 10 ppm |
| N₂ | 0,1 Vol-% | < 100 ppm |
| H₂ | | < 99,98 % |
| NH₃ | 0,1 Vol-% | < 5 ppm |
| H₂S | 0,25 Vol-% | < 1 ppm |

1 m³ Biogas = 1 m³ Wasserstoff

14

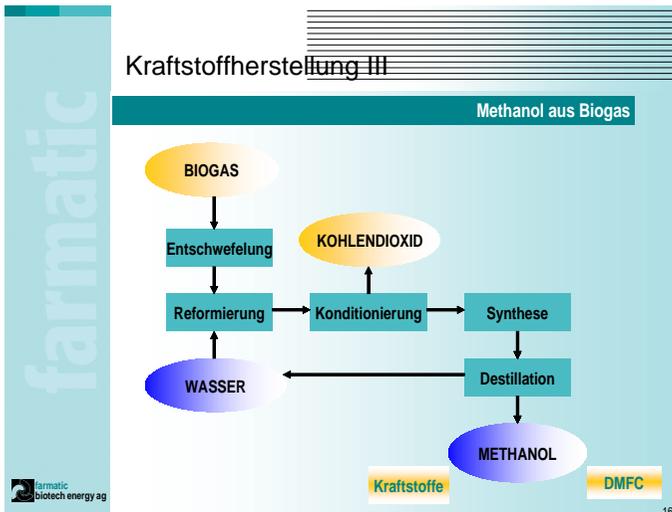
Die Aufbereitung von Biogas zu regenerativem Wasserstoff nutzt ebenfalls die biologische Entschwefelung. Anschließend wird das Biogas in einem Reformier mit Hilfe von Wasser und Sauerstoff zu Wasserstoff oxidiert. Der Wasserstoff wird mit Hilfe der Druckwechseladsorption von Stör gasen, insbesondere Stickstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff und Kohlenmonoxid befreit.

Sowohl Brennstoffzellen, wie die PEMFC oder Fahrzeuge mit Wasserstoff-Verbrennungsmotoren können mit dem regenerativen Wasserstoff betrieben werden. Auf dem Gelände der FAL in Braunschweig hat die farmatic biotech energy ag mit finanzieller Unterstützung der FNR eine Versuchsanlage errichtet, mit der die Aufbereitung von Biogas zu Wasserstoff demonstriert wird. Das Produktgas wird in einem PEM-Stack ein-

gesetzt. Ziel des Projektes ist nicht nur die Demonstration, dass es möglich ist eine Brennstoffzelle mit Wasserstoff aus Biogas zu betreiben, sondern auch die Gasqualität durch den Einsatz verschiedener nachwachsender Rohstoffe gezielt zu beeinflussen.

Methanol

Die Herstellung von gasförmigen Kraftstoffen hat den entscheidenden Nachteil, dass sie im Vergleich zu Flüssigkeiten schwieriger zu lagern und zu transportieren sind. Die Energiedichte ist vergleichsweise gering, so dass entweder die Tanks der Fahrzeuge größer bemessen werden müssen, oder häufiger getankt werden muss.



Der Ausgangsstoff für die Methanolsynthese ist ebenfalls entschwefeltes Biogas, das in einem Reformieroxidator oxidiert worden ist. In einer abgeschlossenen Konditionierungsstufe wird das Gas für die Methanol-Synthese stöchiometrisch eingestellt. Dies bedeutet insbesondere eine Entfernung von Kohlendioxid. Die Reaktion zu Methanol erfolgt bei Überdruck an einem Katalysator. Das als Nebenprodukt bei der Reaktion anfallende Wasser wird schließlich durch eine Destillation vom Methanol abgetrennt und kann im Reformieroxidator wieder eingesetzt werden. Das Produkt Methanol kann auf verschiedenen Wegen als Kraftstoff oder Kraft-

stoffzusatz eingesetzt werden. Für den Betrieb von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) ist es genauso verwendbar wie zur Herstellung von Biodiesel oder Kraftstoffadditiven.

Die Herstellung von Methanol aus Biogas ist in Deutschland bisher nur in kleinen Labor-Reaktoren untersucht worden. In den USA soll auf dem Gelände eines Nahrungsmittelherstellers eine Biogasanlage mit angeschlossener Methanolsynthese errichtet werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Biogasnutzung steht mit der Kraft-Wärme-Kopplung erst am Anfang der Möglichkeiten. Aufgrund der meist schlechten Wärmenutzung wird es künftig darauf ankommen, den Wirkungsgrad der Anlagen durch neue Nutzungswege zu verbessern. Dies kann beispielsweise durch die Erzeugung von Kraftstoffen aus Biogas geschehen. Die Herstellung von Biokraftstoffen ist politisch gewollt und wird in Deutschland durch das Aussetzen der Mineralölsteuer bis 2008 finanziell gefördert. Während die Herstellung des Erdgassubstitutes „green gas“ bereits Stand der Technik ist, befindet sich die Wasserstoffproduktion noch in der Entwicklung. Die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen bzw. Methanol könnte künftig ebenfalls eine Alternative zur Nutzung von Biogas sein.

*Anschrift des Autors:
Dipl.-Ing. (FH) Sven Reher
farmatic biotech energy ag
Kolberger Straße 13
24589 Nortorf
info@farmatic.com*

Anforderung und Voraussetzungen an die Einspeisung in das öffentliche Gasnetz¹

G. Friedrichs

Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW), Bonn

Inhaltsübersicht

Einspeisung in die Netze der Netzbetreiber

- Rechtlicher Rahmen für Netzzugang
- Verbändevereinbarung: Anlage 1 „Kompatibilität“

Gasfachliches Regelwerk

- Inhaltsübersicht des DVGW-Arbeitsblattes G 262 (Entwurf)
- DVGW-Arbeitsblatt G 260
- Schnittstellensystematik zur öffentlichen Gasversorgung

Rechtlicher Rahmen

- Artikel 7(2) und 10(2) der EG-Richtlinie 98/30/EG: „... Es [das Verteilerunternehmen] unterläßt auf jeden Fall jegliche diskriminie-

1 In großen Teilen publiziert in Heft 1 (2003) „gwf-Gas- und Wasserfach“, Verlag Oldenbourg, München: G. Friedrichs, U. Hartmann, H. Kaesler und H. Zingrefe: „Biogas – Möglichkeiten und Voraussetzungen der Einspeisung in die Netze der öffentlichen Gasversorgung“

rende Behandlung von Netzbenutzern oder Kategorien von Netzbenutzern, ...“

- Erstes Gesetz zur Änderung des Gesetzes zur Neuregelung des Energiewirtschaftsrechts (Entwurf 04.12.2000), §4a, Ziffer (2): „Die Betreiber von Gasversorgungsnetzen sind verpflichtet, ... technische Vorschriften ... zur Interoperabilität ... festzulegen. Zur Interoperabilität gehören insbesondere technische Anschlußbedingungen und die Bedingungen für netzkompatible Gasbeschaffenheiten unter Einschluß von Gas aus Biomasse. Die Vorschriften müssen objektiv und nicht diskriminierend sein. ...

Allgemeine Anforderungen an die Einspeisung an Übergabeschnittstellen nach VV

- Ausreichender Druck
- kompatibel
- Zeit- und Wärmeäquivalenz.

VV 2 Anlage 1 „Kompatibilität“

- Anforderungen folgen aus DVGW-Regelwerk
- Kompatibilität ist gegeben, wenn
 - Spezifikation gewährleistet, daß für Ausspeisestelle keine Angleichungs- oder Umwandlungsverfahren erforderlich sind, z.B G 260 und G 685 eingehalten werden
 - der Mindestdruck ausreicht
- Nicht-Kompatibilität aus Gründen der
 - Sicherheit
 - Anwendungstechnik
 - Abrechnung
- Spielregeln bei Nicht-Kompatibilität
 - Begründung bzw. Nachweis durch NB
 - technisches und angemessenes Preisangebot durch NB zur Herstellung der Komp. nach KuV; ggf. Erläuterung der Hinderungsgründe
 - Schlichtungsstelle bei Meinungsverschiedenheiten.

Maßgebliches DVGW-Regelwerk

- DVGW-Arbeitsblatt G 260 „Gasbeschaffenheit“
- DVGW-Arbeitsblatt G 685 „Gasabrechnung“
- DVGW-Merkblatt G 262 „Nutzung von Deponie-, Klär- und Biogas“ (Juni 1991)
- DVGW-Arbeitsblatt G 262 „Nutzung von regenerativ erzeugten Gasen“ (Entwurfsveröffentlichung 4. Quartal 2002)
Gründe: Erste Version gab als Merkblatt Hinweise zur Nutzung
Zweite Version gibt als Arbeitsblatt Vorgaben zum geregelten Transport im Netz der Netzbetreiber.

Vertragliche Qualitätsbestimmungen

- Die Gasbeschaffenheits-Kenngrößen in Einkaufs-, Transport-, Speicher- und Verkaufsverträgen müssen grundsätzlich miteinander korrespondieren.
- Für Handelsverträge in D gilt das DVGW-Arbeitsblatt G260 in der jeweils gültigen Form.
- Für die Gasabrechnung im geschäftlichen Verkehr (GVU – Endkunde) gilt das DVGW-Arbeitsblatt G 685.

G 260 Gasbeschaffenheit 2. Gasfamilie

- | | |
|-----------------------------|--|
| - Brennwert | 8,4 – 13,1 kWh/m ³ |
| - Wobbe-Index | |
| Gruppe L: | 10,5-13,0 kWh/m ³ |
| Gruppe H: | 12,8-15,7 kWh/m ³ |
| | Jeweilige örtl. Schwankungsbreite ca. +5/-10% v.NW |
| - Sauerstoff | 3 % (trockene Netze) 0,5% (feuchte Netze) |
| - Gesamtschwefel | 30/150 mg/m ³ |
| - RSH-Schwefel | 6/16 mg/m ³ |
| - H ₂ S | 5/10 mg/m ³ |
| - Taupunkte | Bodentemperatur bei jew. Leitungsdruck |
| - Staub, Nebel, Flüssigkeit | technisch frei |

DVGW-Arbeitsblatt G 262 (Entwurf Juni 2003)

Inhaltsverzeichnis:

Vorwort

1 Anwendungsbereich

2 Normative Verweisungen

3 Gasbeschaffenheit

3.1 Rohgase

3.1.1 Gase aus fermentativen Prozessen

3.2 Aufbereitete Gase

3.2.1 Brenntechnische Kenndaten

4 Aspekte der Nutzung der Gase

4.1 Hinweise für die lokale Nutzung

4.1.1 Kondensatbildung

4.1.2 Korrosion

4.1.3 Brenneigenschaften

4.1.4 Technische und gesundheitliche Auswirkungen
der Verbrennungsabgase

4.2 Nutzung für die öffentliche Gasversorgung

4.2.1 Aufbereitung

4.2.2 Odorierung

4.2.3 Einspeisung in ein Netz der öffentlichen Gasversorgung

5 Bau und Betrieb der Anlagen

6 Sicherheitshinweise

7 Mitgeltende Regeln und Literaturhinweise

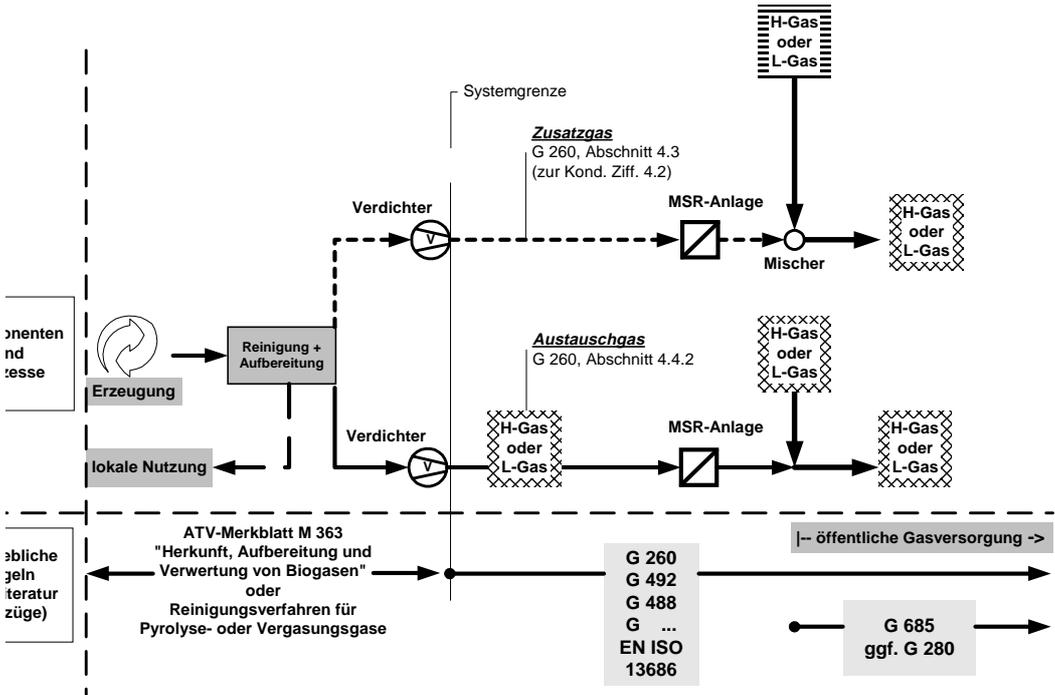
Anhang A

Schnittstellen zur öffentlichen Gasversorgung

Anhang B

Beispiele für die Rohgaszusammensetzung und Kenndaten regenerativ
erzeugter Gase und Deponiegase

G 262 (Entwurf): Schnittstellen zur öffentlichen Gasversorgung



Zusammenfassung

- Die gesetzlichen Rahmenbedingungen erfordern eine diskriminierungsfreie Behandlung von **allen** Netzzugangskunden;
- Der DVGW hat sein Regelwerk angepasst, um die Übernahme und den Transport geregelt vorstatten gehen zu lassen;
- Selbst bei Einhaltung der technischen Vorgaben (G 260, G 685, 262) sind aufgrund des höheren CO₂-Gehaltes im Mischgas Schwierigkeiten in der Gasverwendung nicht ausgeschlossen. Die Durchführung gezielter FuE-Vorhaben ist sinnvoll.

Anschrift des Autors:

Dr. G. Friedrichs

Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW)

Josef-Wirmer-Str. 1

53123 Bonn

Ghjce@aol.com

Einspeisung von Biogas aus Sicht eines Erdgasnetzbetreibers

M. Stricker
Hein Gas GmbH

In der EG-Richtlinie 98/30/EG wird in Artikel 7 (2) und Artikel 10 (2) von den Erdgasnetzbetreibern eine nichtdiskriminierende Behandlung von Netzbenutzern gefordert. Als erste Umsetzung der EG-Richtlinie in das deutsche Recht wurde der § 19 Abs. 4 GWB entsprechend angepasst. Demnach sind die Netzbetreiber verpflichtet, Dritten den Zugang zu den eigenen Netzen diskriminierungsfrei zu gewähren, es sei denn, dass sachliche Gründe dem widersprechen. Dies gilt sowohl für die Einspeisung über bestehende Netzverbindungen als auch für den Bau eines neuen Einspeisepunktes durch Dritte an das bestehende Erdgasnetz.

Hierzu sind, gem. der am 20.03.03 verabschiedeten Novelle des Energiewirtschaftsgesetzes lt. § 4a Abs. 2, vom Netzbetreiber zukünftig technische Vorschriften mit Mindestanforderungen zu Auslegung und Betrieb sowie zur Interoperabilität festzulegen und zu veröffentlichen. Insbesondere werden in diesem Zusammenhang die Bedingungen für eine netzkompatible Gasbeschaffenheit von Gas aus Biomasse genannt.

Die stofflichen, technischen und organisatorischen Anforderungen und Bedingungen für eine Einspeisung von Biogas werden im folgenden erläutert.

1 Stoffliche Anforderungen

1.1 Brennwert

Erdgas ist ein Naturprodukt und besitzt keinen einheitlichen, konstanten Brennwert.

Grundsätzlich werden die Gasqualitäten hochkaloriges (H-Gas) und niederkaloriges Erdgas (L-Gas) unterschieden. Diese Gasqualitäten werden in voneinander getrennten Netzen transportiert. Je nach Herkunft/Fördergebiet des Erdgases und deren Mischung stellen sich, außer der grundsätzlichen Unterteilung nach Gasqualitäten, unterschiedliche Brennwerte in den einzelnen Netzen ein.

In Abbildung 1 sind schematisch die unterschiedlichen Brennwertregionen nach Herkunft des an den Endkunden verteilten Erdgases in Deutschland dargestellt. Wie eng nebeneinander Netzgebiete mit unterschiedlichen Gasqualitäten und unterschiedlichen Brennwerten innerhalb der jeweiligen Gasqualität betrieben werden, zeigt die folgende Abbildung. Hierbei wird deutlich, dass eine individuelle Prüfung der Erdgasqualität am geplanten Standort einer Biogasanlage notwendig ist. Der sich in einem Netzgebiet ergebende Brennwert resultiert aus dem mengengewichteten Mittelwert auf Basis der Einspeisemengenströme und deren jeweiligen Brennwerten. Da der Brennwert nicht konstant ist, wird er üblicherweise, genau wie die Einspeisemengen, stundenbezogen gemessen.

Beim Netzendkunden wird der Gasverbrauch i.d.R. ausschließlich volumetrisch gemessen. Dieses Volumen wird dann ggf. noch in das Normvolumen umgewertet und mit dem zeitbezogenen, netzindividuellen Abrechnungsbrennwert in die gelieferte Energiemenge umgerechnet. Die eichrechtlichen Bestimmungen zur Ermittlung der Energiemenge sind im DVGW Arbeitsblatt G 685 „Gasabrechnung“ berücksichtigt. Gem. der G 685 ist jeder Gaskunde so abzurechnen, dass der Abrechnungsbrennwert um nicht mehr als 2 % vom tatsächlichen mittleren Brennwert des dem Gaskunden gelieferten Gases abweicht.

In den Netzen des fusionierten Unternehmens E.ON Hanse AG (ehemals HEIN GAS, HANSE GAS, Schleswig) wird ausschließlich H-Gas transportiert. Die durchschnittlichen Brennwerte in den Netzgebieten betragen im

- HEIN GAS-Netz: 11,4 kWh/m³

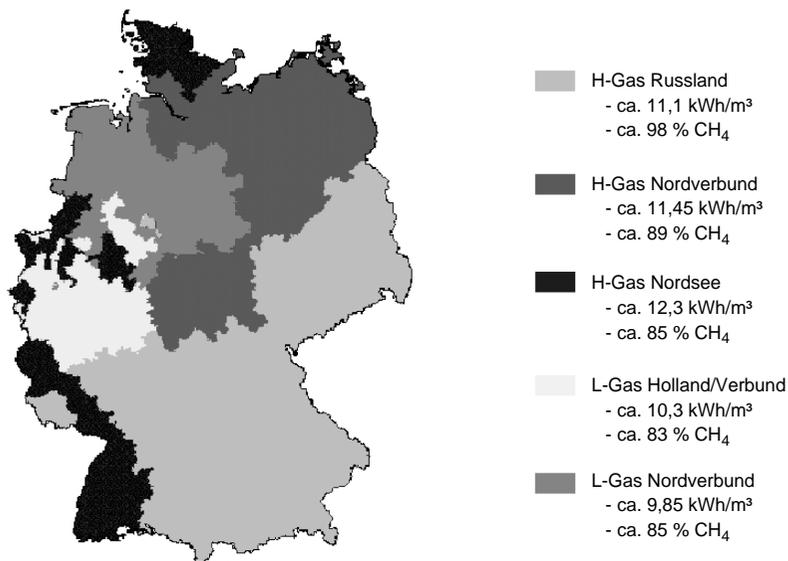


Abbildung 1: Gasqualitäten in der Endverteilung (Quelle: BGW)

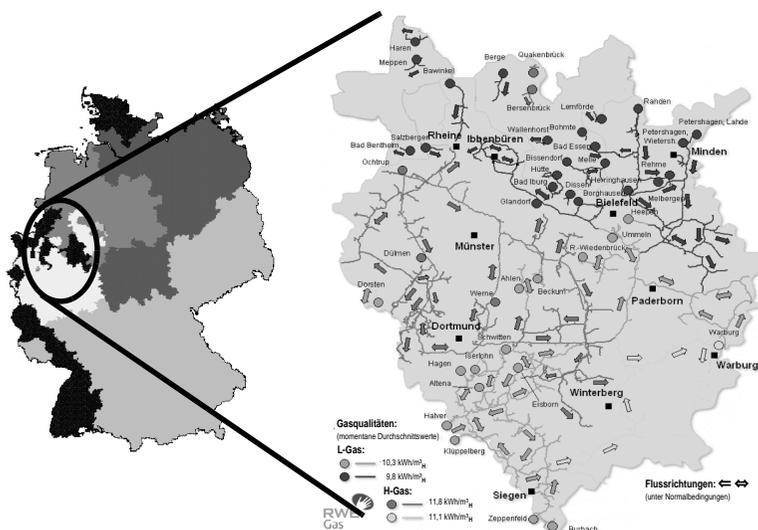


Abbildung 2: Gasqualitäten in einem Netzgebiet der RWE Gas

- HANSE GAS-Netz: 11,3 kWh/m³
- Schleswig-Netz: 12,3 kWh/m³.

Nach unseren Erkenntnissen lässt sich Biogas derzeit bis zu einem Brennwert von maximal 10,47 kWh/m³ aufbereiten. Die vorgeschriebene Abweichung von maximal 2 % lässt sich u.U. damit nicht einhalten. Als Möglichkeit zur Erhöhung des Biogas-Brennwertes bietet sich die Zusetzung von Flüssiggasen (z. B. Propan oder Butan) gem. DVGW-Arbeitsblatt G 260 an.

Dieses Vorgehen ist jedoch problembehaftet, wie in 1.5. beschrieben.

1.2 Wobbeindex

Der Wobbeindex ist eine Maßzahl für die Wärmebelastung des Brenners. Er ist somit eine wesentliche Größe zur Beurteilung der Austauschbarkeit von Gasen. Der Wobbeindex wird gebildet aus dem Verhältnis von Brennwert zur Quadratwurzel der relativen Dichte des Gases (relative Dichte d ist der Quotient aus Dichte des Gases und Dichte der Luft bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen).

$$W_{S,n} = \frac{H_{S,n}}{\sqrt{d}} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right]$$

Der individuelle Wobbeindex des im jeweiligen Netz befindlichen Gases ist unbedingt einzuhalten. Im HEIN GAS-Netz beträgt der Wobbeindex rd. 15,0 kWh/m³. Abweichungen bedeuten u.U. verbrennungstechnische Probleme bei den auf den netzindividuellen Wobbeindex abgestimmten Gasverbrauchseinrichtungen. Hierbei sind als mögliche Gefahren

- die Überlastung des Brenners,
- die Erhöhung der Flammenabhebenneigung und
- die unhygienische Verbrennung mit gesundheitsgefährdender CO-Bildung

zu nennen.

1.3 Methanzahl

Die Methanzahl (MZ) ist die Maßzahl für Klopffestigkeit des Gases beim Einsatz in Gasmotoren, analog zur Oktanzahl für flüssige Kraftstoffe. Üb-

licherweise benötigen marktübliche Gasmotoren eine Methanzahl von minimal 60 bis hin zu 90. Methan ist ein klopfester Bestandteil des Erdgases (100% Methananteil im Gas entsprechen $MZ = 100$).

Wasserstoff dagegen besitzt eine sehr klopfreudige Eigenschaft. Das bedeutet, dass schwere Kohlenwasserstoffe zu einer Verringerung der Methanzahl führen. Insbesondere die Zumischung von Flüssiggas zur Erhöhung des Brennwertes führt somit zu einer Senkung der Methanzahl. Das H-Gas Nordsee mit einem hohen Brennwert hat eine Methanzahl von ca. $MZ = 70$. Dieser Wert bildet die untere Grenze zum Einsatz in Netzgebieten mit Gasmotoren.

Die Gasnetze werden in der Regel so betrieben, dass Gasmotoren (z.B. BHKW oder Turbinen) ohne Gefahr des Maschinenbruchs betrieben werden können. In das Gasnetz eingespeistes Biogas darf also nicht zu einer Absenkung in den kritischen Bereich der Methanzahl im Netz führen.

1.4 Odorierung

Zur Minderung von Gefahren wird Erdgas im Bereich der Verteilung an den Letztverbraucher mit einem Warngeruch versehen. Diesen Vorgang nennt man Odorierung. Im DVGWArbeitsblatt G 280 ist das Verfahren der Odorierung beschrieben.

Wird Biogas in ein Gasnetz mit bereits odoriertem Erdgas eingespeist, so ist auch das Biogas vor der Einspeisung zu odorieren. Als Odormittel ist das gleiche oder mindestens ein nachweislich verträgliches einzusetzen.

1.5 Sonstige Gasbegleitstoffe

Grundsätzlich gehen wir davon aus, dass die in dem DVGW-Arbeitsblatt G 260 für die 2. Gasfamilie genannten Inhaltsstoffe als „Negativliste“ zu sehen ist, d.h. dass keine weiteren Bestandteile außer den dort genannten in dem einzuspeisenden Biogas enthalten sein dürfen. Sind im aufbereiteten Biogas weitere Bestandteile enthalten, so ist bei Einspeisung deren Unbedenklichkeit nachzuweisen.

Insbesondere ist die Belastung mit gesundheitsgefährdenden oder anlagenschädigenden Inhaltsstoffen, die im Biogas vorhanden sind oder durch die Verbrennung des Biogases entstehen können, auszuschließen. So kann z.B. Gas unverbrannt oder verbrannt in Produktionsanwendun-

gen und im Haushalt, z.B. bei Gasbacköfen, direkt mit Lebensmitteln in Berührung kommen. Bei Einspeisung in Netze mit Porenspeichern besteht darüber hinaus die Gefahr, das eine bakterielle Belastung von Biogas langfristig zur irreversiblen Schädigung des Speichers führt. Daher ist sicherzustellen, dass das eingespeiste Biogas nachweislich frei von gesundheitsgefährdenden oder anlagenschädigenden Inhaltsstoffen ist.

Biogas, das zur Erhöhung des Brennwertes mit Konditionierungsgasen (s. 1.1.) versehen wurde, kann nach heutigem Kenntnisstand nicht in Netzen mit angeschlossenen Speichern, CNG-Tankstellen (compressed natural gas mit einer Verdichtung bei 200-250 bar) oder anderen Hochdruckanwendungen eingespeist werden. Es besteht bei hohen Drücken die Gefahr der Rückverflüssigung der Konditionierungsgase.

2 Technische Anforderungen

2.1 Einspeisung

Bei Einspeisung von Biogas als Zusatzgas in das Erdgasnetz besteht die Gefahr einer, aufgrund der Abrechnungsproblematik, unerwünschten Schichtenbildung durch unterschiedlich hohe Fließgeschwindigkeiten. Unterschiedlich hohe Fließgeschwindigkeiten entstehen durch den Übergang von sehr kleinen auf große Dimensionen oder, wenn zwischen den beiden Strömen ein großer Druckunterschied besteht. Die Übergabe von Biogas in das Erdgasnetz muss daher durch Einspeisung mit einem geringen Überdruck zum im Netz befindlichen Druck erfolgen.

Aufbereitetes Biogas steht nach unserem Kenntnisstand mit ca. 6 bar zur Verfügung. Eine Einspeisung in das Erdgasnetz kann unter folgenden Druckverhältnissen erfolgen:

- Im Verteilungsnetz (keine systematische Einteilung im Sinne der Verbändevereinbarung Erdgas), welches i.d.R. odoriertes Gas enthält, sind drei Druckstufen zu unterscheiden:
 - Niederdruck-Erdgasnetz (< 100 mbar), die Druckanpassung erfolgt über Druckregelung
 - Mitteldruck-Erdgasnetz (≥ 100 mbar; < 1 bar), die Druckanpassung erfolgt über Druckregelung
 - Hochdruck-Erdgasnetz (≥ 1 bar; < 25 bar), die Druckanpassung erfolgt über Druckregelung oder Verdichtung

- Im Transportnetz (keine systematische Einteilung im Sinne der Verbändevereinbarung Erdgas), welches i.d.R. nicht odoriertes Gas enthält und normalerweise mit mehr als 16 bar betrieben wird, ist die Einspeisung von Biogas nur über eine Druckerhöhung möglich.

2.2 Messeinrichtungen

Für eine korrekte energetische Messung des eingespeisten Biogases ist die Installation der folgenden eichrechtlich zugelassenen Geräte notwendig:

- Gaszähler für die volumetrische Messung im Betriebszustand
- Mengenumwerter zur Umrechnung des vom Gaszähler im Betriebszustand gemessenen Volumens in das Volumen im Normzustand
- Messeinrichtung für die Erfassung von Lastprofilen an Gaszählern um stundenbezogen die eingespeiste Menge zu messen
- Gerät zur Ermittlung des Brennwertes (z.B. Prozessgaschromatograph, Kalorimeter) um das gemessene Volumen in die gelieferte Energiemenge umzurechnen.

2.3 Aufnahmekapazität des Netzes

Die Ausspeiseleistung der Biogasanlage sollte so dimensioniert sein, dass sie maximal der Aufnahmekapazität des Netzes bzw. Leitungsabschnittes entspricht. Die Aufnahmekapazität ist durch zwei Randbedingungen geprägt.

Zum einen kann vom Leitungsabschnitt nicht mehr als 100% dessen Kapazität aufgenommen werden. Diese ist abhängig vom Druck und der Dimension des Leitungsabschnittes.

Zum anderen kann das Netz nicht mehr aufnehmen als vom Netz auch zeitgleich entnommen wird. Bei der Dimensionierung der Biogasanlage ist also auch der minimale Gasabsatz des Netzes entscheidend. Einen Hinweis für den minimalen Gasabsatz gibt die Aufstellung des monatlichen Anteils am Jahreswärmebedarf (s. Abbildung 3).

Grob lässt sich damit das Verhältnis in wärmeerzeugungsgeprägten Netzen wie folgt darstellen:

maximaler Monatsverbrauch : minimalen Monatsverbrauch = 10 : 1

Mittels entsprechender temperaturabhängiger Lastprofile für die Verteilung der Menge über Tag und Stunde (z.B. gemäß Lastprofilverfahren

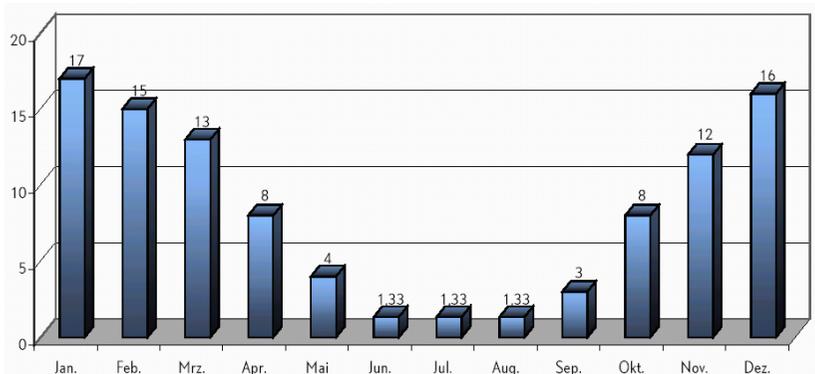


Abbildung 3: Jahreswärmebedarf (nach VDI 2067 alt, Stand 1983)

nach Verbändevereinbarung Erdgas II) lässt sich daraus die minimale Leistung im Netz bestimmen.

3 Organisatorische Anforderungen

3.1 Transport

Das eingespeiste Biogas wird, wie jedes andere Gas auch, entsprechend der derzeit gültigen Verbändevereinbarung Erdgas II vom 3. Mai 2002 und unseren veröffentlichten wesentlichen Netzzugangsbedingungen transportiert. Hieraus ergibt sich die folgende Verfahrensweise:

- Zunächst wird vom Transportkunden (i.d.R. dem Eigentümer des Gases) eine Transportanfrage gestellt. In der Transportanfrage sind alle für die Erstellung eines Transportangebotes notwendigen Daten enthalten, wie
 - Einspeisepunkt des Gases (Biogasanlage)
 - Ausspeisepunkt des Gases (z.B. Netzendkunde)
 - maximale stündliche Menge
 - Jahresmenge
 - Laufzeit des Transportes
 - Nutzung zusätzlicher Dienstleistungen (z.B. Bilanzausgleich) usw.
- Vom Netzbetreiber wird daraufhin ein Angebot für den Netzzugang, u.a. mit den entsprechenden Entgelten, erstellt. Sollte der

Transport nicht möglich sein, so wird eine Absage mit Begründung (z.B. aufgrund eines Kapazitätsengpasses oder wirtschaftlicher Unzumutbarkeit (s. 3.2)) oder mit einem alternativen Angebot des Netzzugangs (z.B. unterbrechbar) versandt.

- Nach erfolgreichem Abschluss des Netzzugangsvertrages erfolgt die Durchführung des Transportes
 - Vorhersage der stündlich eingespeisten/benötigten Mengen (Nominierung)
 - Messung der stündlich eingespeisten/verbrauchten Mengen
- Abrechnung des Netzzugangs
 - Abgleich der vereinbarten Kapazität mit der tatsächlich genutzten Kapazität
 - bei Nutzung der Dienstleistung Bilanzausgleich wird die gelieferte und entnommene Stundenmenge auf zeitgleicher und wärmeäquivalenter Basis abgeglichen sowie die Differenzen berechnet
 - nach Vollendung eines Lieferjahres oder Beendigung des Transportes wird die Abrechnung für den Netzzugang erstellt.

3.2 Aufnahmebeschränkungen

In den in der Gaswirtschaft üblichen Bezugsverträgen sind Mindestabnahmen (Take Or Pay) vereinbart. Sollte diese Mindestabnahme nicht erreicht werden, so ist trotzdem die nicht benötigte Menge bis zur Höhe der Mindestabnahme zu bezahlen. Führt die Fremdeinspeisung zum Nichterreichen der Mindestabnahmemenge der bestehenden Bezugsverträge führen, muss aufgrund der wirtschaftlich unzumutbaren Mehrbelastung der Netzzugang verweigert werden.

Anschrift des Autors:
Matthias Stricker
Hein Gas GmbH
Allermöher Deich 449
21037 Hamburg
matthias.stricker@heingas.de

Voraussetzungen für die Konversion von Biogas zu einem flüssigen Kohlenwasserstoff

*M. Claußen
CUTEC-Institut GmbH*

Es folgen die Folien des Vortrages.

*Anschrift des Autors:
Michael Claußen
Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
Leibnizstr. 21 + 23
38678 Clausthal-Zellerfeld
www.cutec.de
cutec@cutec.de*

Geschäftsfelder CUTEC-Institut GmbH

- Kreislauf- und Abfallwirtschaft
 - Abfall – Abwasser - Boden
- Energie- und Versorgungswirtschaft
 - Verbrennung – Reaktolyse – Thermolyse
- **Mobilitätswirtschaft**
 - Kraftstoffe
 - Antriebe
 - Emissionen

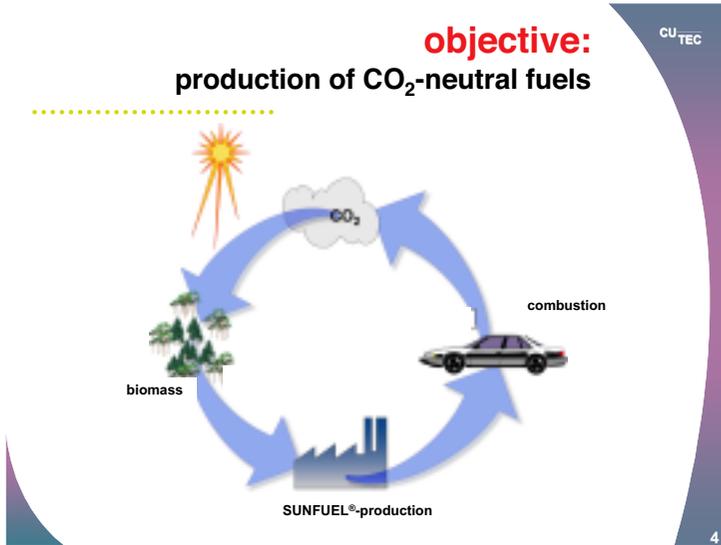


Mobilitätswirtschaft Abteilung Chemische Prozesse

- **Kraftstoffe**
 - SUNFUEL®
 - SYNFUEL®
 - Syncrude-Oil
 - HYDROGEN
- **Antriebe**
 - TDI
 - FSI/GDI
 - Fuel Cell
- **Emissionen**



objective:
production of CO₂-neutral fuels



**requirements for the
conversion of biogas
to liquid hydrocarbons**

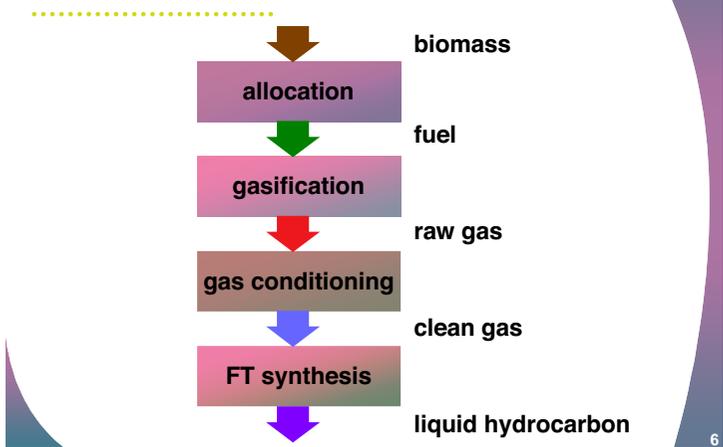
Prof. Dr.-Ing. Michael Claußen

Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz

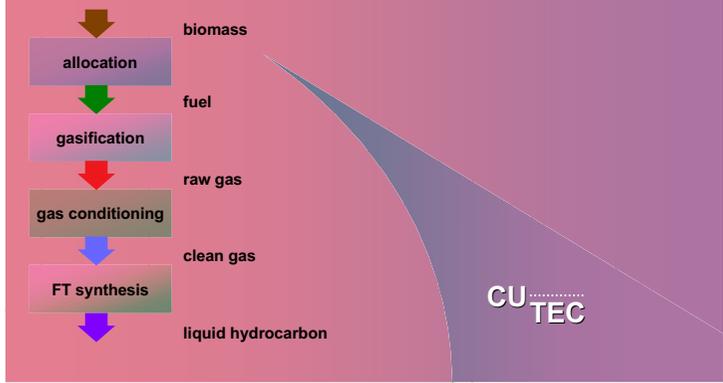
Dr.-Ing. Stefan Vodegel

CU_{TEC}

process scheme biomass to liquid hydrocarbon conversion

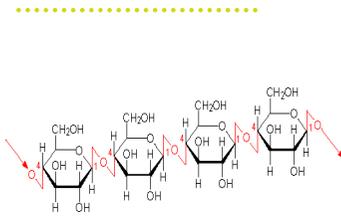


biomass characterization

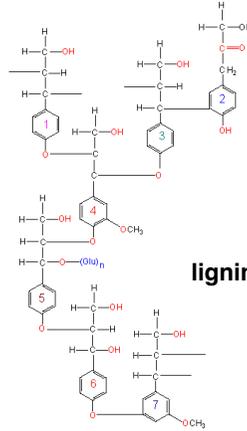


characterization of biomass

CU_{TEC}



cellulose



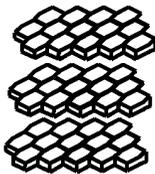
lignin

8

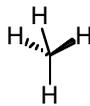
characterization of fossil sources

CU_{TEC}

coal

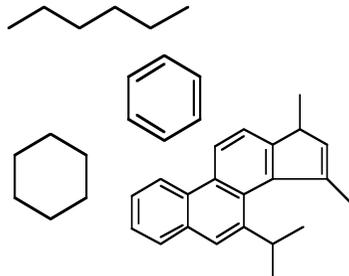


natural gas



crude oil

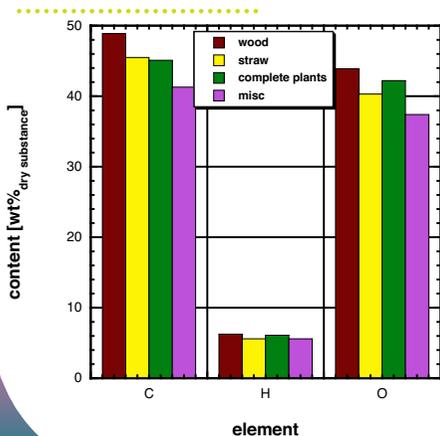
paraffine, naptene, aromatics, asphaltene



9

elemental analysis of biomass

C, H, O

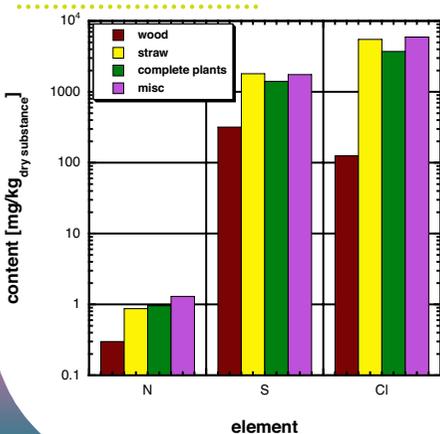


- 1 wood
 - softwood
 - hardwood
- 2 straw
 - rape straw
 - sun flower straw
 - flax straw
- 3 complete plants
 - cereals
 - reed
 - hay
 - cannabis
- 4 misc
 - hay
 - herbage

source: Hartmann 1999

10

N, S, Cl contents of biomass



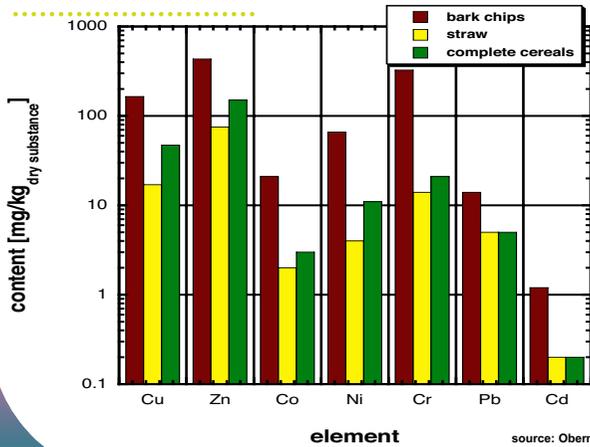
- 1 wood
 - softwood
 - hardwood
- 2 straw
 - rape straw
 - sun flower straw
 - flax straw
- 3 complete plants
 - cereals
 - reed
 - hay
 - cannabis
- 4 misc
 - hay
 - herbage

source: Hartmann 1999

11

metal contents of biomass

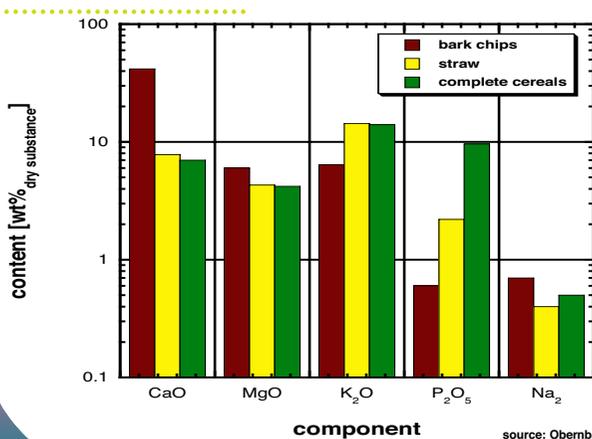
CU_{TEC}



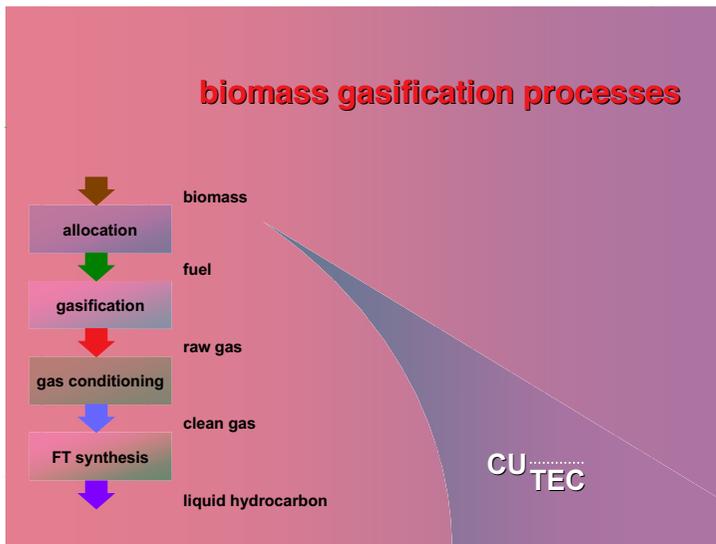
12

CaO, MgO, K₂O, P₂O₅ contents of biomass

CU_{TEC}



13

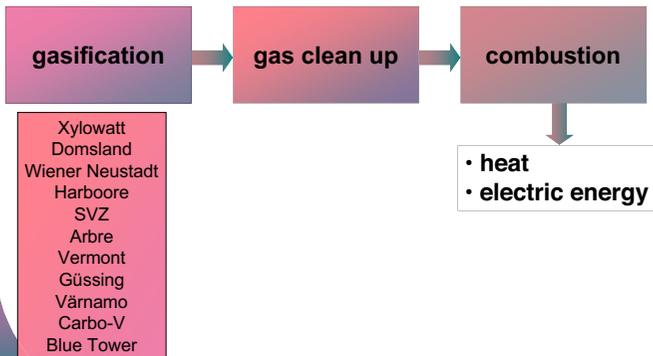


classification of gasification process

- types of gasifiers
 - fixed bed
 - fluidized bed
 - entrained bed

- autothermal
 - partial oxidation of biomass
- allothermal
 - indirect heat exchange

existing gasification processes biomass to energy



disadvantages of existing gasification processes

- only biomass to energy (heat, electricity)
 - missing gas cleaning and conditioning steps
 - no optimization in synthesis gas production
 - poor H₂/CO ratio for Fischer-Tropsch synthesis
 - high amount of inert compounds (air used for gasification)
- CU-TEC
- 17

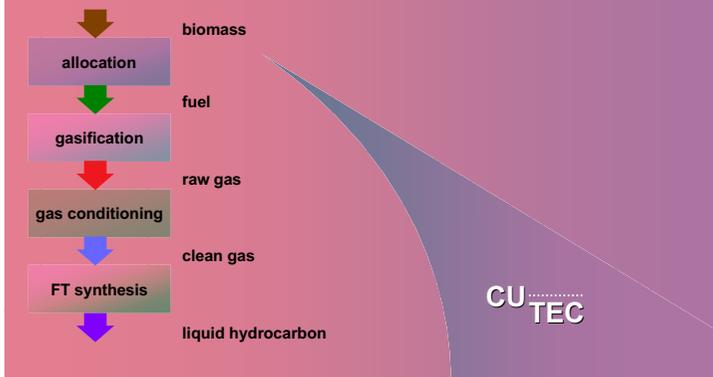
gas conditioning

- absorptiv
- adsorptiv
 - PSA
- thermic, cryogenic
 - rectification
 - distillation
- catalytic
- ...

CU
TEC

18

Fischer-Tropsch synthesis



process parameters of Fischer-Tropsch synthesis

CU-TEC

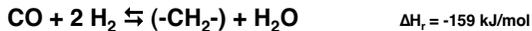
- HTFT 573 - 623 K
 - circulating fluidized bed reactor (CFBR)
 - fixed fluidized bed reactor (FFBR)
- LTFT 473 - 513 K
 - slurry bubble column reactor (SBCR)
 - tubular fixed bed reactor (TFBR)
- full conversion FTS (gas recirculation)
→ maximisation of fluid fraction
- once through FTS
- isothermal reaction conditions

20

desired reactions

CU-TEC

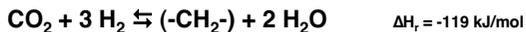
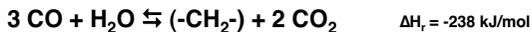
● Fischer-Tropsch-Reactions



● water-gas-shift



● other possible reactions



ΔH_r , @ 250 °C

21

undesired side reactions

- **Methanisation**



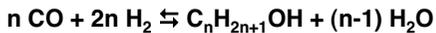
$$\Delta H_f = -215 \text{ kJ/mol}$$

- **Boudouard reaction**



$$\Delta H_f = -174 \text{ kJ/mol}$$

- **formation of oxoalkanyls**



$$\Delta H_f = < 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f @ 250$$

CU_{TEC}

22

Fischer-Tropsch catalysts

- **iron**

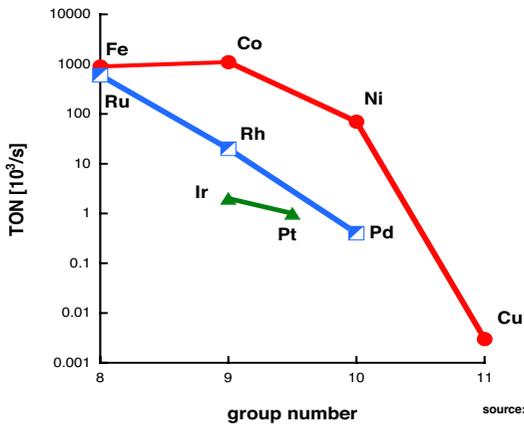
- **cobalt**

- copper
- nickel
- zinc
- ruthenium
- thorium
- rhodium
- platin
- iridium

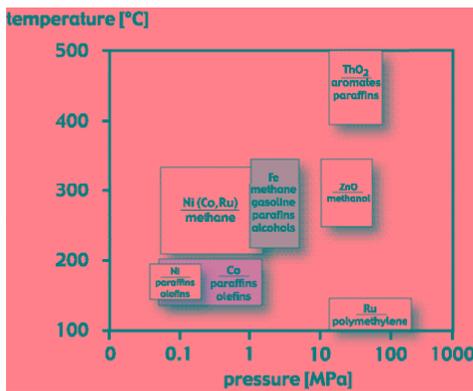
CU_{TEC}

23

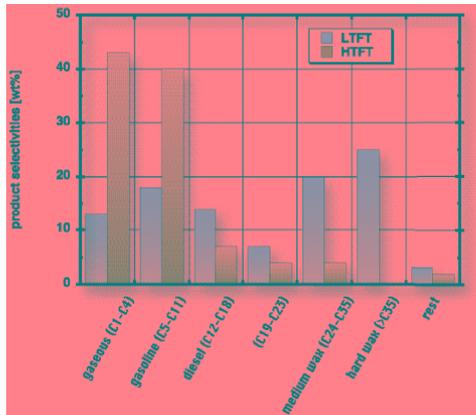
FTS activity of different elements



operating conditions and products



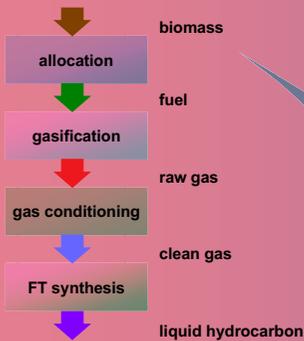
LTFT [473 - 513 K] and HTFT [573 - 623 K] product spectrum



CU_{TEC}

26

requirements gas conditioning



CU_{TEC}

catalyst poisoning

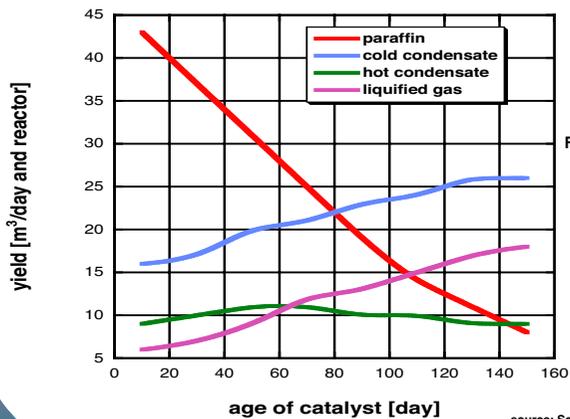
CU_{TEC}

- sulphur
 - H₂S, COS
- chlorine
 - HCl
- nitrogen
 - NH₃, HCN
- particulates, ashes
- alkali metals
- tar

28

influence of catalyst age on product spectrum

CU_{TEC}



Fe catalyst,
fixed bed

source: Schulz 1977

29

synthesis gas impurities

CU_{TEC}

| species | amount |
|---------------------|-------------------------|
| carbon dioxide | < 5 Vol % |
| sulphur | 0,1 - 1 ppm |
| chlorine | < 0.01 ppm |
| nitrogen | 0,02 - 1 ppm |
| alkali metals | < 0.01 ppm |
| particulates, ashes | < 0.1 mg/m ³ |
| tar | below dewpoint |

source: ECN 2002
Tijmensen 2002

30

influence of the sulphur content on conversion activity

CU_{TEC}

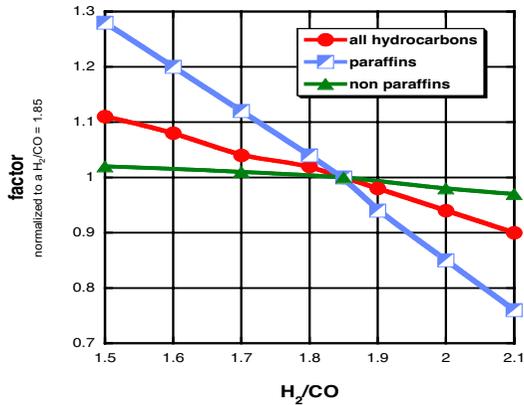
| sulphur content of synthesis gas [mg S/m ³ (NTP)] | drop in percent conversion [1/day] |
|---|---------------------------------------|
| 0.1 | very low |
| 0.4 | 0.25 |
| 2.8 | 2.00 |
| 28.0 | 33.00 |

Fe catalyst, fluidized bed

source: Andersson 1981

31

influence of H_2/CO ratio on product yield

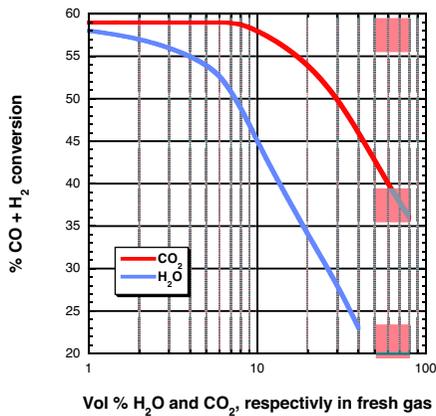


source: Schulz 1977

32

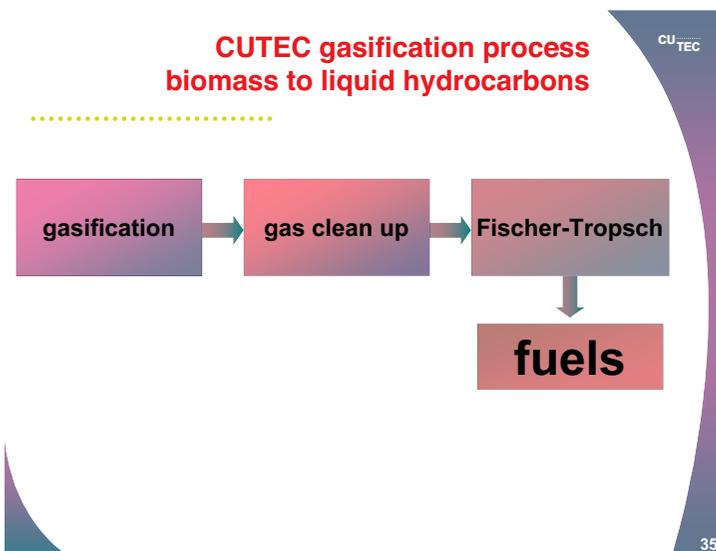
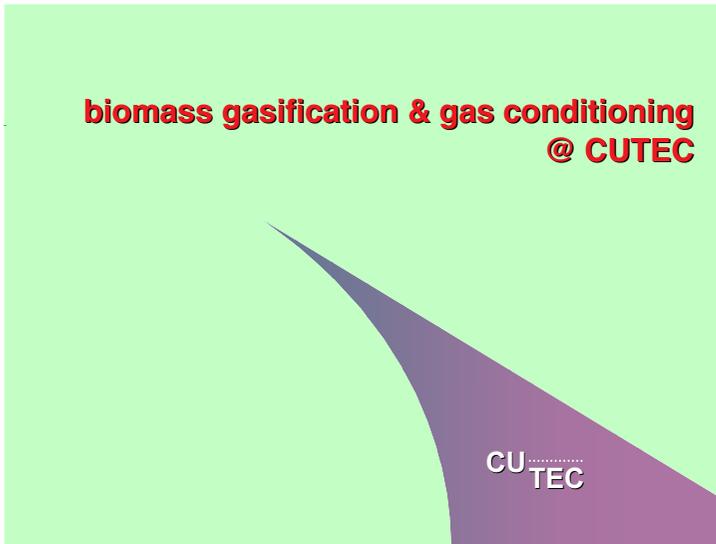
Fe catalyst, fixed bed

influence of CO_2 and H_2O in feed gas on $CO + H_2$ conversion



source: Tramm 1959

33



synthesis gas production from biomass sources

CU_{TEC}

- autothermal
 - partial oxidation of biomass
- allothermal
 - indirect heat exchange
- types of gasifiers
 - fixed bed
 - fluidized bed
 - entrained bed

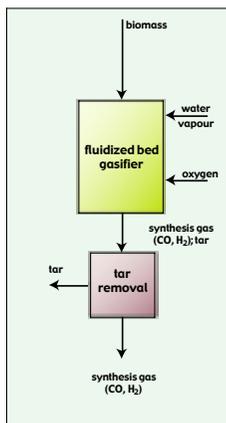


CUTEc fluidized bed reactor (150 kW)

36

CUTEc concept for biomass to synthesis gas conversion

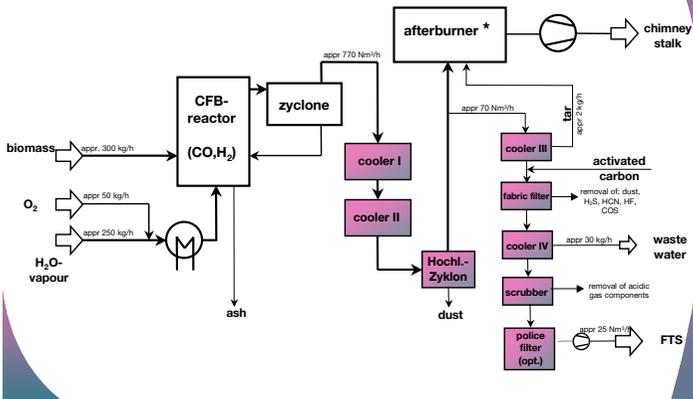
CU_{TEC}



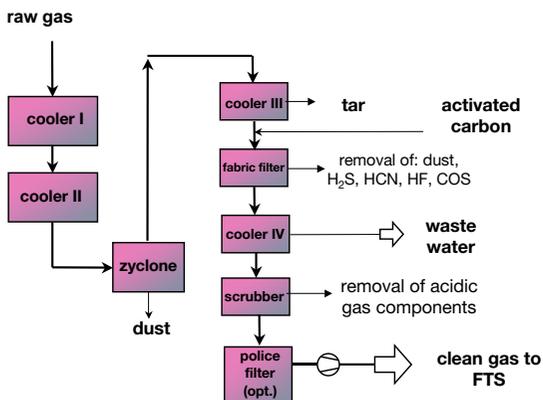
- process optimized for synthesis gas production
- gasification with oxygen or oxygen/water
- pilot plant size 1 MW

37

CUTEC process scheme gas conditioning



CUTEC process scheme gas clean up



Fischer-Tropsch synthesis @ CUTECH

CU_{TEC}

- HTFT 573 - 623 K
 - circulating fluidized bed reactor (CFBR)
 - fixed fluidized bed reactor (FFBR)
- LTFT 473 - 513 K
 - slurry bubble column reactor (SBCR)
 - tubular fixed bed reactor (TFBR)
- full conversion FTS (gas recirculation)
 - ➔ maximisation of fluid fraction
- once through FTS
- isothermal reaction conditions

40

Fischer-Tropsch synthesis conditions @ CUTECH

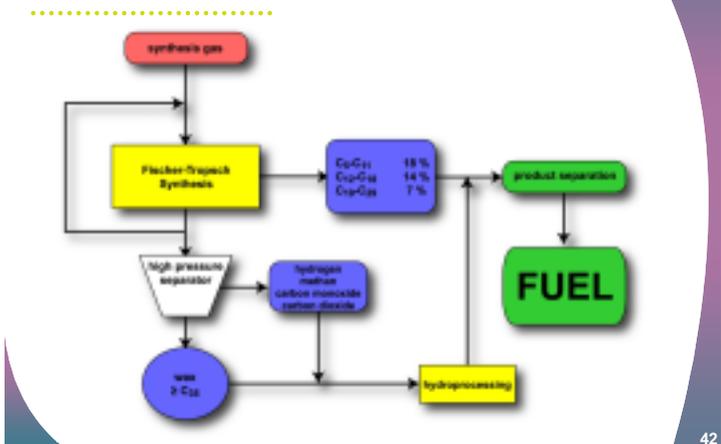
CU_{TEC}

- trickle-bed-reactor
- continuously operated PFTR
- use of technical catalysts in original size
- operating under technical conditions
- temperature max. 473 - 513 K
- pressure max. 2.0 - 2.5 MPa
- syngas feed max. 5 m³/h
- reactor-volume 1 - 3 l
- product HC max. 0,5 - 5 kg/h

41

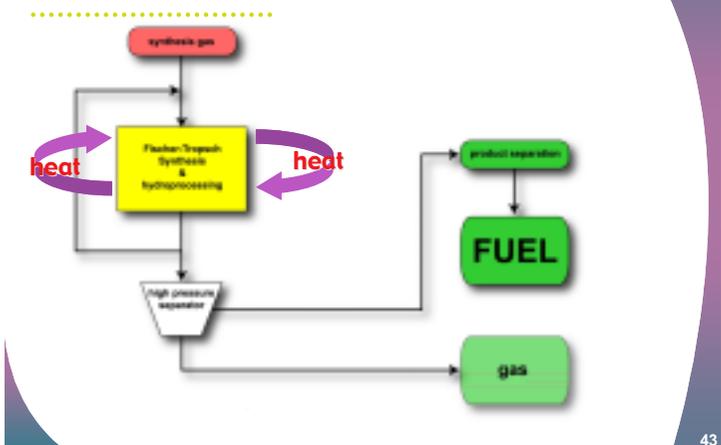
CUTEC Fischer-Tropsch process scheme

CU_{TEC}

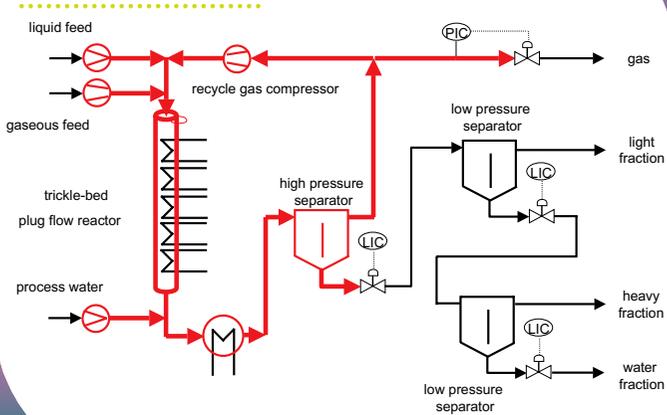


CUTEC advanced Fischer-Tropsch process scheme

CU_{TEC}



FTS-pilot-plant set up



CU_{TEC}

44

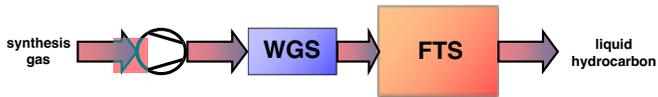
CUTEC FTS - pilot plant



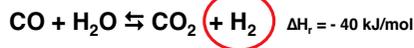
CU_{TEC}

45

synthesis gas up grade @ CUTEc



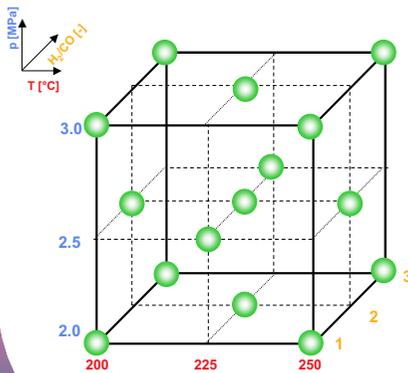
water-gas-shift WGS



CU_{TEC}

46

experimental matrix (statistical design of experiments)



variations

- catalyst
 - H₂/CO ratio
 - temperature
 - pressure
 - space velocity
- H₂O
- impurities
 - S, CO₂, CH₄, Cl, HC
 - metals, alkali ...

CU_{TEC}

47

conclusion

CU_{TEC}

- gasification process (well) known

biomass (-gas) → energy

- FTS – process well known

“fossil” syn. gas → liquid hydrocarbons

48

parameters to be optimized

CU_{TEC}

biomass → liquid hydrocarbons

- gas conditioning
removal of synthesis gas impurities
- synthesis gas up grade
H₂/CO ratio
- energy consumption
gas conditioning
FTS / Hydroprocessing / WGS
- yield, selectivity
- costs

49

Praktische Erfahrungen mit der Aufbereitung von Biogas

H. Franke

*INPUT Ingenieurgesellschaft für regenerative Energien und
Umwelttechnik mbH, Berlin*

Einleitung

Im Bereich der Trockenvergärung besitzt das KOMPOGAS-Verfahren der Firma W. Schmid AG/Zürich ein hohes Erfahrungspotential. Es wurde in den 80er Jahren zur Marktreife entwickelt und hat sich mit 15 realisierten Anlagen – größtenteils zur Verarbeitung von Grünschnitt und Bioabfällen – mittlerweile weltweit etabliert. Vor allem jedoch mit der Aufbereitung von Biogas zur Nutzung als Fahrzeugtreibstoff und Einspeisung in das Erdgasnetz wurden bereits seit 1992 praktische Kenntnisse gesammelt. Der vorliegende Beitrag stützt sich auf diverse Veröffentlichungen von J.C. Weber von der Erdgas Zürich AG in Zusammenarbeit mit der Firma W. Schmid AG, für die der Verfasser in der Vergangenheit tätig war /1/.

Das in den KOMPOGAS-Anlagen produzierte Biogas hat einen Methananteil zwischen 55 und 65 %. Aus einer Tonne organischer Reststoffe wie Grünschnitt und Bioabfall aus der Getrennsammlung können 100 bis 160 m³ Biogas erzeugt werden /2/, /3/, /4/. Dies entspricht etwa 65 bis 95 Liter Benzin. Mit Hilfe einer Kraftwärmekoppelungsanlage können daraus rd. 170 kWh Strom und 340 kWh Wärme in Form von Warmwasser mit etwa 70 °C erzeugt werden. Der größte Teil des Stromes wird ins Netz eingespeist. Gemäß Energienutzungsbeschuß wird Elektrizität aus erneuerbaren Energien in der Schweiz mit 16 Rp./kWh vergütet. Die

Wärme kann mittels Nahwärmeverband in angrenzenden Gebäuden genutzt werden.

Nicht immer ist es jedoch möglich, das Biogas sinnvoll über eine Kraftwärmekoppelungsanlage einzusetzen. Namentlich im Sommer oder je nach Standort der Vergärungsanlage kann es Probleme geben, die Wärme zu nutzen. Aus diesem Grund hatte man sich relativ frühzeitig dazu entschieden, das Biogas in weiteren Verfahrensschritten aufzureinigen und als Fahrzeugtreibstoff einzusetzen. Gasbetriebene Fahrzeuge haben bekannterweise hervorragende Abgaswerte und können so besonders im innerstädtischen Verkehr Schadstoffemissionen vermeiden.

Die Schweiz hatte mit dem Aktionsprogramm Energie 2000 /5/ die Wärme- und Stromproduktion aus regenerierbaren Energien, so auch den Bau von Vergärungsanlagen in den 90er Jahren massiv gefördert. Die Unterstützung im Rahmen dieser Aktion führte zum Bau von ca. 20 größeren Biogas-Anlagen. Diese hatten die Zielsetzung, jährlich 40 GWh Wärme und 20 GWh Strom zu produzieren.

Zudem förderten der Kanton Zürich und das Bundesamt für Energie (BFE) ein Gastreibstoffprojekt in der Modellgemeinde Bachenbülach (Kanton Zürich) /6/. Untersuchungen im Auftrag des Bundesamtes für Energie hatten einen maximal nutzbaren Gesamtbio gasertrag von 80 Mio. m³ pro Jahr ermittelt /6/. Diese Menge entsprach rd. 1 % des Benzinverbrauchs im Jahr 1997, resp. ca. 3,5 % des Dieserverbrauchs oder ca. 0,8 % des Treibstoffverbrauchs in der Schweiz (ohne Flugbenzin).

Biogasaufbereitung

Das erzeugte Biogas wird in einem weiteren Verfahrensschritten zu Treibstoff aufbereitet. In einer ersten Stufe wird in einem speziellen Aktivkohlefilter katalytisch entschwefelt und anschließend getrocknet. Die geringe Feuchte ist erforderlich, da Wasserdampf ansonsten die Adsorptionskapazität der Methananreicherung beeinträchtigen würde. Das getrocknete Biogas wird dann der nachfolgenden Druckwechselanlage zugeführt. Im Adsorber wird vorwiegend Kohlendioxid zurückbehalten, und ein methanreiches Gas fließt in den Mischbehälter, in dem die Gasqualität kontinuierlich überwacht wird. Diese so produzierte erneuerbare Energie in Erdgasqualität kann direkt für Fahrzeuge als Treibstoff genutzt oder in ein Erdgasverteilnetz eingespeist werden.

Da die Anlagen kontinuierlich arbeiten, würde die Lagerung des Fahrzeugtreibstoffs hohe Speicherkosten verursachen. Zudem sind die Betankungsmöglichkeiten oft nicht dort, wo der Markt sie benötigt; Vergärungsanlagen stehen üblicherweise an der Peripherie von Städten und nicht an zentraler, verkehrsgünstiger Lage.

Um diesen erneuerbaren Treibstoff am Markt abzusetzen, wird das NATURGAS genannte Biogas in das Versorgungsnetz der Erdgas Zürich AG eingespeist und an zentral gelegenen, verkehrsgünstigen und öffentlich zugänglichen Erdgastankstellen wieder abgegeben. Die Tankstellen können sich im ganzen Gebiet der Erdgas Zürich AG befinden. Analog dem System der Solarstrombörsen entnimmt man dem Netz nicht dasselbe Gas, das man eingespeist. Zur Zeit werden Aufbereitungsanlagen mit einer relativ geringen Leistung von 35 m³/h Reingas eingesetzt.

Qualitätsanforderungen an das aufbereitete Biogas

Die Qualitätsanforderungen an die Aufbereitung des Biogases hängen davon ab, ob es in ein Erdgasverteilungsnetz eingespeist wird oder ob lediglich eine beschränkte Zumischung in eine Transportleitung (in der Regel HD-Leitung ≥ 5 bar) erfolgt.

Verteilnetz-Einspeisung

Hier muß beachtet werden, daß eine gute Durchmischung des zugegebenen Biogases im Erdgasverteilnetz nicht immer gewährleistet ist und damit gerechnet werden muß, daß einzelne Gasabnehmer vollständig mit aufbereitetem Biogas versorgt werden. Das Biogas muß also so aufbereitet werden, daß es sich chemisch nicht von Erdgas unterscheidet. Das aufbereitete Biogas kann dann für alle Erdgasanwendungen, wie als Brennstoff für Erdgasheizungen, zur Warmwasseraufbereitung oder zum Kochen eingesetzt werden. Aus Sicherheitsgründen wird ihm ein Geruchsstoff, der Odorierstoff THT, wie bei importiertem Erdgas zugegeben. Erfüllt das aufbereitete Biogas die Qualitätsanforderungen nicht, darf es nicht in das Gasversorgungsnetz eingespeist werden. Die Qualitätskriterien lauten wie folgt:

| | |
|------------------------|--------------|
| Methangehalt | > 96 Vol.-% |
| O ₂ -Gehalt | < 0,5 Vol.-% |

| | |
|----------------------|--|
| Wasserdampf-Taupunkt | unterhalb der Bodentemperatur des Verteilnetzes, beim jeweiligen max. zul. Betriebsdruck |
| H ₂ S | > 5 mg/Nm ³ |
| THT-Zugabe | zwischen 15 und 25 mg/Nm ³ |

Die ersten drei Parameter werden kontinuierlich überwacht und gesteuert. Der Schwefelwasserstoffgehalt H₂S wird periodisch kontrolliert, die THT-Zugabe dauernd überwacht. Die Aufbereitungskosten belaufen sich auf ca. Fr. 200.000 bis 300.000, je nach vorhandener Infrastruktur. Da für die Kompogasanlagen im Raum Zürich die Einspeiseleistung konstant 35 m³/h beträgt, muß der Bezug aus dem „lokalen Netz“ am bezugsärmsten Tag (in der Regel im Sommer) in jedem Fall höher als 35 m³/h sein. Damit steigt die Anforderung an die Mess- und Regelgenauigkeit der Übergabe-DRM-Station.

Die vorgeschriebenen Qualitätsanforderungen für das aufbereitete Biogas sollen sicherstellen, daß die Austauschbarkeit von Erdgas und aufbereitetem Kompogas gewährleistet ist und keine Korrosionsprobleme auftreten. Bezüglich der Austauschbarkeit ist der Wobbeindex massgebend. Er wird beeinflusst von Energieinhalt und Dichte des Gases. Bei der Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte für aufbereitetes Kompogas ist sichergestellt, daß der zulässige Schwankungsbereich des Wobbeindex für Erdgas H nicht verlassen wird. Die Anforderungen an O₂ und H₂S hängen mit dem Einfluss auf die Korrosion von Leitung, Gasverbrauchsgeräten und deren Abgassystemen zusammen.

Einspeisung in ein Transportnetz (Hochdruckeinspeisung 5 bar oder höher)

Das Biogas wird wie folgt aufbereitet:

| | |
|------------------------|--|
| Methangehalt | 60 Vol.-% |
| O ₂ -Gehalt | 0,5 Vol.-% |
| Wasserdampf-Taupunkt | unterhalb der Bodentemperatur des Verteilnetzes, beim jeweiligen max. zul. Betriebsdruck |
| H ₂ S | 5 mg/Nm ³ |

Auch hier werden die ersten 3 Parameter kontinuierlich überwacht und gesteuert, und der Schwefelwasserstoffgehalt H₂S wird periodisch kontrolliert. Dem aktuellen Erdgastransportstrom darf max. 5 Vol.-% an Biogas

zugeführt werden. Damit erfolgt lediglich eine beschränkte Zumischung von aufbereitetem Kompogas in das Erdgastransportnetz.

Grundsätzlich sind die gleichen Anforderungen zu erfüllen, wie bei der Einspeisung in ein Erdgasverteilnetz. Aus Sicherheitsgründen gilt dies besonders für die Odorierung und aus Korrosionsgründen für den Grenzwert für die Feuchte, den H_2S und den O_2 -Gehalt.

Lediglich bezüglich des Methangehalts und des Anteils der anderen Gase (z.B. CO_2) können Abstriche gemacht werden, wenn eine gute Durchmischung gewährleistet ist. Auf jeden Fall gilt, daß das Gemisch – Erdgas/aufbereitetes Biogas – an der Übergabestelle in ein Erdgasverteilnetz oder bei der Versorgung eines Gasverbrauchsapparates die Anforderungen erfüllt, die an das Erdgas H gestellt werden (Energieinhalt und Wobbeindex).

Einspeiseorte und Mengen für das Versorgungsgebiet der Erdgas Zürich AG

Die Verwertungskapazität einer standardisierten KOMPOGAS-Anlage beträgt 10.000 Tonnen Grüngut pro Jahr. Dies entspricht einem Einzugsgebiet für die Grüngutsammlung von 100.000 Einwohnern. Insgesamt werden ca. 1.000.000 Nm^3 Biogas produziert. Rund 30 % dieser Menge wird für den Eigenbedarf genutzt, der Rest, also 700.000 Nm^3 Biogas, stehen für die externe Verwertung zur Verfügung – dies entspricht 420.000 Liter Dieselöläquivalent

Aufgrund der saisonal unterschiedlichen Gasmengen wurde die Gas-aufbereitung auf ca. 50 % der verfügbaren Biogasmenge ausgelegt. Die anderen 50 % werden über ein Blockheizkraftwerk verwertet. Damit stehen 210.000 Liter Dieselöläquivalent für die Einspeisung zur Verfügung.

Bereits seit Juli 1997 ist die erste Einspeisestation in Zürich-Samstagen in Betrieb. Das Gas wird in einer Übergabe-Druckreduzierstation (DRM) gemessen. Der geeichte Verrechnungszähler erlaubt einerseits das gelieferte Gas gegenüber des Gasproduzenten, der W. Schmid AG, abzurechnen, und andererseits, die genaue Mengenbilanz für die Mineralölsteuerbefreiung zu erstellen. Das gemessene Gas wird danach in das Leitungsnetz der Gasversorgung eingespeist.

In den nächsten 3 Jahren ab 1997 wurden weitere Einspeisungen geplant. Im Rahmen der Erdgaserschließung Zürich-Bülach wurde auch

die KOMPOGAS-Anlage Bachenbülach ans Erdgasnetz angeschlossen. Damit werden pro Jahr ca. 630.000 Liter Dieselöläquivalent eingespeist. Diese Menge reicht, um ca. 80 Verteil-Lkw (Jahresleistung 20.000 km) oder ca. 630 energiesparende PKW (Jahresleistung 15.000 km) zu betreiben.

Werden sämtliche geplanten Projekte realisiert, wird das gesamte Einspeisepotential (ca. 4/5 aller KOMPOGAS-Anlagen liegen in der Nähe einer Gasleitung) allein im Versorgungsgebiet der Erdgas Zürich AG ca. 1 Mio. Liter Dieselöläquivalent pro Jahr betragen. Diese Menge reicht, um ca. 133 Verteil-Lkw (Jahresleistung 20.000 km) oder ca. 1.000 energiesparende PKW (Jahresleistung 15.000 km) mit aufbereitetem Biogas zu betreiben.

Es gibt bisher keine Berechnungen für die übrigen Regionen der Schweiz. Im Versorgungsgebiet der Erdgas Zürich AG lebt ca. 1/6 der Schweizer Bevölkerung, also müßte das gesamtschweizerische Einspeisepotential bei ungefähr 6 Mio. Liter Dieselöläquivalent liegen. Dies würde rd. 800 Verteil-Lkw oder 6.000 energiesparende PKW entsprechen.

Verkaufspreise und Marktauftritt an den Tankstellen

Da KOMPOGAS von der Mineralölsteuer befreit ist, ist es günstiger als entsprechendes Erdgas als Treibstoff. Die Erdgas Zürich AG gibt das Gas an verschiedenen zentral und verkehrsgünstig gelegenen Tankstellen in ihrem Versorgungsgebiet als Treibstoff ab. Dieser erneuerbare Treibstoff wird auch unter dem Namen NATURGAS (Erdgas/Kompogas) angeboten.

Der Preis an der Zapfsäule ist im Vergleich zu Erdgas als Treibstoff deutlich tiefer. Damit sind Gasfahrzeuge nicht nur ökologisch, sondern auch wirtschaftlich interessant.

Der Verkaufspreis von NATURGAS-Treibstoff pro Liter Dieselöläquivalent ist ca. 30 % niedriger als Benzin- oder Dieseltreibstoff. Noch günstiger ist der NATURGAS-Treibstoff für Kunden mit eigener Tankstelle. In diesem Fall ist der Energiegestehungspreis ca. 41 Rp. pro Liter Dieselöläquivalent. Die Bruttomarge für die Erdgasbetankung beträgt damit rund 35 Rp./Nm³ ohne Mehrwertsteuer. Diese Marge erlaubt es, heute eine Gastankstelle mittlerer Kapazität wirtschaftlich /8/ zu betreiben.

NATURGAS-Treibstoff ist für die Erdgas Zürich AG eine wichtige Anfahrhilfe für den interessanten Markt „Erdgas als Treibstoff“. Aufgrund dieser neuen Preissituation und der sehr positiven betrieblichen Erfahrungen /9/ will die Migros Zürich alle ihre Solofahrzeuge auf NATURGAS umstellen. Bis im Jahre 2006 dürften 20 Migros-Lastwagen im Einsatz sein.

Viele namhafte Fahrzeughersteller bieten heute eine breite Palette von homologierten, bivalenten Personenkraftfahrzeugen an. Volvo hatte in den 90er Jahren den V 70 Bi-Fuel ohne Mehrpreis für die Erdgasausrüstung angeboten. Damit fuhren Volvo-Kunden mit dem ersten Fahrkilometer günstiger als mit Benzin- oder Dieselfahrzeugen. Die Nachfrage nach umweltgerechter, wirtschaftlicher Mobilität ist mittlerweile vorhanden, so daß sich der Bi-Fuel-Volvo-Bestand seit der Einführung des NATURGAS-Treibstoffes im Versorgungsgebiet der Ergas Zürich AG drastisch erhöht hat.

Gemeinsam mit der Erdgas Zürich AG hat die Toyota Schweiz einen 1,5-Tonnen-Erdgasgabelstapler mit regeltem Dreiwegekatalysator entwickelt, dessen 2,2-Liter-Vierzylindermotor über eine elektronisch geregelte Doppel-Einspritzung mit Erdgas oder NATURGAS versorgt wird. Neutrale Untersuchungen der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt /(EMPA) und der Schweiz. Unfallversicherungsanstalt /Suva) /10/ zeigen, daß dieser Stapler dank seiner geringen Abgasemissionen auch gefahrlos in geschlossenen Räumen eingesetzt werden kann.

Damit kann der Hubstapler in diesem wichtigen Segment der Indoor-Anwendung vermarktet werden. Der direkte Konkurrent ist der Elektrostapler. Da der Erdgasstapler eine hohe Leistung und den vorteilhaften Energiepreis aufweist, ist er für Produktionsbetriebe besonders ökonomisch. Für die Markteinführung hatten sich die Erdgas Zürich AG, der Staplerlieferant Toyota sowie der Tankstellenhersteller Sulzer-Burckhardt zu einem Konsortium zusammengeschlossen und konnten den Kunden somit eine Gesamtlösung anbieten.

Bedeutung für die Schweizer Gasindustrie

NATURGAS wird sich auch gesamtschweizerisch als idealer Einstieg in den Treibstoffmarkt erweisen, da mehrere interessante Punkte damit verknüpft sind:

- Imagetransfer: NATURGAS bringt Erdgas in den Bereich einer regenerierbaren Energie. Dies lässt sich nicht nur zur Imagebildung und -vertiefung nutzen, sondern kann auch in der politischen Diskussion hilfreich sein.
- Finanzieller Anreiz: Dank der Steuerbefreiung wird NATURGAS als Treibstoff wirtschaftlich interessant. Dies kann zu einer raschen Marktdurchdringung und damit zu niedrigeren Gesamtkosten (größere Serie an Fahrzeugen und Tankstellen) führen.
- Die regenerierbare Energie Biogas wird aktiver Marktpartner von Erdgas und verfolgt die gleichen kommerziellen Ziele

Insgesamt betrachtet ist das Projekt für die Erdgaswirtschaft von größter Bedeutung.

Literatur

- /1/ Weber, J.C., Zeller, U.: Neue Wege zur Erschließung des Treibstoffmarktes, in: *gas – Zeitschrift für wirtschaftliche und umweltfreundliche Energieanwendung*, 49 (1998)
- /2/ Franke, H., Fricke K.: Übertragbarkeit von Techniken der Abfallbehandlung – Neue Impulse für das Biogas ?, in: *Gülzower Fachgespräch „Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotential“*, Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe (Hrsg.), Gülzow, 2000
- /3/ Hüttner, A., Franke, H., Langer, A.: Das KOMPOGAS-Verfahren der Firma KOGAS, in: *Bio- und Restabfallbehandlung III, biologisch-mechanisch-thermisch*, Wiemer, K., Kern, M. (Hrsg.), M.I.C. Baeza,-Vlg., Witzhausen 1999
- /4/ Fricke, K., Franke, H.: Biologische Verfahren zur Bio- und Grünabfallverwertung und Restabfallbehandlung, in: *ATV-Handbuch „Mechanische und biologische Verfahren der Abfallbehandlung“*, ATV-DVWK (Hrsg.), Vlg. Ernst & Sohn, Berlin, 2002
- /5/ *Energie aus der Vergärung, Aktionsprogramm E 2000*, Nova Energie, CH-8356 Ettenhausen.
- /6/ Medienkonferenz Biogas-Fahrzeuge vom 24.09.97 in Bachenbülach (Kanton Zürich).

- /7/ Perspektiven zur Energienutzung biogener Abfälle in der Schweiz, 02.08.94, IFRAS.
- /8/ Weber, J.C.: Treibstoff Erdgas Wirtschaftliche Aspekte, SSM-Tagung 1994 (Schweizerische Studiengesellschaft für Motorbetriebsstoffe).
- /9/ Bieri, H.P., Papst, F., Weber, J.C.: Erdgas-Kühllastwagen im Test der Migros Zürich. gas 46 (1995 r. 5, S. 34.
- /10/ Vergleichende Abgasuntersuchungen an Hubstaplern mit Benzin-, Diesel-, Propangas- und Erdgasmotor; Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA), 8600 Dübendorf.

Anschrift des Autors:

Henning Franke

*INPUT Ingenieurgesellschaft für regenerative Energien und Umwelttechnik mbH
Berlin*

Büro Hannover

Freienstr. 23a

31319 Sehnde

input@inputGmbH.de

Gasaufbereitung mittels Druckwechseladsorption

A. Schulte-Schulze Berndt
RÜTGERS CarboTech Engineering, Essen

1 Einführung / Verwertung von Biogas

Die in Europa mit Abstand am weitesten verbreitete Methode der Nutzung von Biogas aus Fermentationsanlagen, Deponiegas und Klärgas besteht in der Erzeugung von Strom und Wärme in BHKWs (Abb. 1) bzw. in Gasmotoren zur ausschließlichen Stromerzeugung oder Heizkesseln zur ausschließlichen Wärmeerzeugung.

Nachteilig bei Gasmotoren bzw. BHKWs ist die begrenzte Nutzung des Energiepotentials der Biogase. Bei Gasmotoren wird lediglich 35-40 % der Energie als produzierter Strom genutzt, die entstehende Abwärme kann als verlorene Energie betrachtet werden. Bei BHKWs, die eine zusätzliche Abwärmenutzung erlauben, besteht die Problematik des Standortes. Häufig ist eine Abwärmenutzung aufgrund dezentraler Lage der Biogaserzeugungsanlage nicht oder nur zum Teil möglich.

Eine andere Variante der Biogasnutzung liegt in der Erzeugung von Wasserstoff mittels Reformers und H₂-Reinigung mit anschließender Nutzung des Wasserstoffs als Industriegas, Kraftstoff oder Stromlieferant mittels Brennstoffzelle. Diese Variante ist vor allem durch eine aufwendige, komplexe und bisher industriell nicht erprobte Prozesswandelungskette charakterisiert und daher weder kurz- noch mittelfristig als wirtschaftlich sinnvoller Weg einzustufen; auch fehlt jegliche Infrastruktur für das Wasserstoff-Handling zur Versorgung der Endverbraucher.

Als aussichtsreichste Alternative der Biogasnutzung kann daher nur der Weg der Biogasaufbereitung zu Treibstoff- oder Erdgasqualität

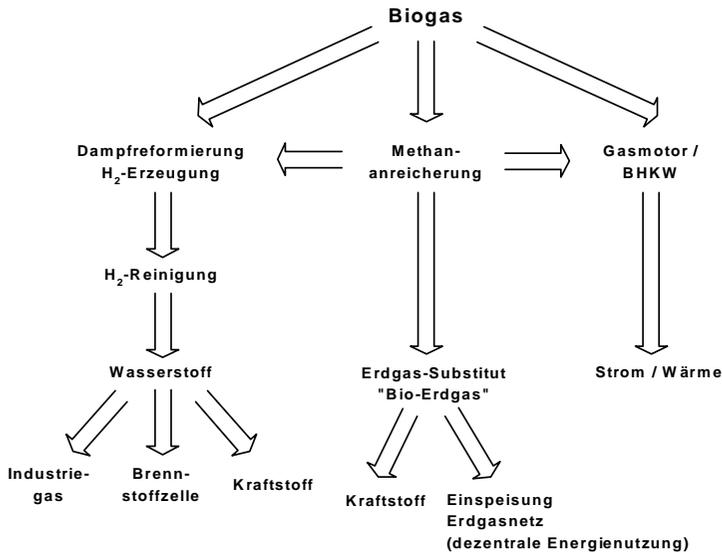


Abbildung 1: Verwertung von Biogas

betrachtet werden; im nachfolgenden soll dieses aufbereitete Biogas als „Bio-Erdgas“ bezeichnet werden. In Deutschland wurde diese Variante bisher erstmals in diesem Jahr in Albersdorf/Schleswig-Hollstein in Rahmen eines Demonstrationsprojektes der farmatic biotech energy ag verwirklicht, jedoch zeigen langjährige Erfahrungen in der Schweiz, in Schweden, Norwegen und in den USA, dass dieser Weg nicht ökologisch und ökonomisch sinnvoll ist, sondern auch die notwendige technische Reife für den industriellen Einsatz erreicht hat.

2 Biogaszusammensetzung und Qualitätsanforderungen bei der Nutzung von Biogas als Kraftstoff oder Erdgassubstitut

In Abb. 2 sind die üblichen Komponenten und ihre Anteile von Biogas von Fermentationsprozessen wiedergegeben. Hauptbestandteil sind Methan mit 55-70 % und CO₂ mit 30-45 %. Häufig findet man auch geringe Anteile von Stickstoff und Sauerstoff, die zumeist als Überschuss bei der biologischen H₂S-Entfernung zwangsläufig anfallen.

| Komponente | Symbol | Roh-Biogas | "Greengas" | DVGW260 |
|---------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Methan | CH ₄ | 55 - 70 % | > 97 % | keine Mindestwerte |
| Kohlendioxid | CO ₂ | 30 - 45 % | < 1 % | keine Mindestwerte |
| Stickstoff | N ₂ | < 2 % | < 2 % | keine Höchstwerte |
| Sauerstoff | O ₂ | < 0,5 % | < 0,5 % | < 0,5 % |
| Schwefelwasserstoff | H ₂ S | < 500 ppm v | < 5 mg/Nm ³ | < 5 mg/Nm ³ |
| Kohlenwasserstoffe | C _x H _y | < 100 ppm v | < 10 ppm v | < Kondensationspunkt |
| Wasser | H ₂ O | gesättigt | < 0,03 g/m ³ | < Kondensationspunkt |
| Brennwert | H _{S,M} | 6 - 7,5 kWh/m ³ | max. 11 kWh/m ³ | 8,4 - 13,1 kWh/m ³ |

Nutzbare bzw. vermarktbare Komponenten:

1. Methan aufgrund des hohen Brennwertes und als "Träger" von Wasserstoff
2. Kohlendioxid als Industriegas, Trockeneisprodukte, Gewächshäuser

Abbildung 2: Spezifikation Roh-Biogas / aufbereitetes Biogas „Greengas“

Das mit Wasser gesättigte Biogas weist weiterhin einige hundert ppm H₂S sowie häufig weitere Kohlenwasserstoffe auf.

Die nutzbaren Komponenten des Biogases sind Methan als Brennstoff oder Träger von Wasserstoff sowie Kohlendioxid, welches in Reinform als Industriegas, zur Trockeneisproduktion oder in Gewächshäusern verwendet werden kann.

Unaufbereitetes Biogas zeichnet sich aufgrund des „schweren“ CO₂ durch eine relative hohe Dichte von 1,05 bis 1,2 kg/Nm³ im Vergleich zu Erdgas aus. Ebenfalls bedingt durch das CO₂ ist der Brennwert mit 20-24 MJ/Nm³ ca. 30-40 % geringer als Erdgas.

Die Qualitätsanforderungen an aufbereitetes Bio-Erdgas, oder auch „Greengas“ genannt, orientieren sich an den gültigen Spezifikationen der DVGW-Regelwerke, hier insbesondere die DVGW 260. Darüber hinaus fließen langjährige Betriebserfahrungen mit Greengas betriebenen Fahrzeugen mit in die Qualitätsanforderungen hinein.

Gemäß Abb. 2 sind einerseits die Verunreinigungen H₂S, Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Wasser aus dem Rohbiogas zu entfernen und andererseits der Brennwert zu erhöhen. Die Brennwerthöhung erfolgt hauptsächlich durch Reduzierung des CO₂-Anteils auf Werte um 1 %.

Die kritischen Komponenten im Bezug auf die spätere Verwendung als Treibstoff oder Erdgassubstitut sind neben CO₂/N₂/O₂ vor allem H₂S

und Wasser. Neben der Giftigkeit von H_2S ist insbesondere der stark korrosive Charakter in Verbindung mit Wasser hervorzuheben.

Dies führt automatisch zu der Forderung H_2S und Wasser neben CO_2 aus dem Biogas zu entfernen, um eine unproblematische weitere Verwertung zu gewährleisten.

Bei zu hohen N_2 -/ O_2 -Gehalten müssen auch diese Bestandteile weiter reduziert werden, da ansonsten der geforderte Brennwert nicht eingehalten werden kann.

3 Verfahren zur Biogasaufbereitung

Bedingt durch die Qualitätsanforderungen an Bio-Erdgas ergibt sich die zwingende Notwendigkeit, Biogas aufzubereiten, d.h. neben CO_2 müssen auch die weiteren Verunreinigungen sicher, dauerhaft und kostengünstig entfernt werden.

Die derzeit verfügbaren Techniken der Biogasaufbereitung sind in Abb. 3 aufgezeigt.

Neben den klassischen Verfahren Gaswäsche, Adsorption und CO_2 -Verflüssigung sind neuerdings auch das trockene und das nasse Membranverfahren verfügbar.

Sämtliche Verfahren scheiden CO_2 ab, welches ebenfalls in unterschiedlich reiner Form zurückgewonnen werden kann.

| | Beschreibung |
|------------------------------|--|
| 1. Gaswäsche | CO_2 wird mittels einer Waschflüssigkeit absorbiert (z.B. Wasser, Natronlauge, MEA-Wäsche) |
| 2. Adsorption | CO_2 wird an einem Adsorptionsmittel über elektrostatische Kräfte gebunden, adsorbiert |
| 3. Membranverfahren, nass | CO_2 wird aufgrund unterschiedlicher Permeationsraten an einer Membran abgetrennt und von einer Absorptionsflüssigkeit aufgenommen |
| 4. Membranverfahren, trocken | CO_2 wird aufgrund unterschiedlicher Permeationsraten an einer Membran abgetrennt |
| 5. CO_2 -Verflüssigung | Phasentrennung von flüssigem CO_2 und gasförmigem Methan |

Abbildung 3: Verfahren zur Methananreicherung aus Biogas

Während die Gaswäsche, die Membranverfahren und die CO₂-Verflüssigung lediglich das CO₂ entfernen, weist das Adsorptionsverfahren mittels Aktivkohle und Kohlenstoffmolekularsieb den Vorteil auf, dass hier nicht nur CO₂ entfernt wird, sondern gleichzeitig auch die anderen Verunreinigungen wie Wasser, H₂S, höhere Kohlenwasserstoffe sowie teilweise O₂, N₂ und Siliziumverbindungen entfernt werden.

Im nachfolgenden soll ausschließlich das Adsorptionsverfahren näher betrachtet werden.

3.1 Grundlagen der Biogasaufbereitung durch Adsorptionsprozess

Das Herzstück der adsorptiven Biogasaufbereitung ist der mit Kohlenstoffmolekularsieb gefüllte Adsorber (Abb. 4). Beim Durchströmen dieses Adsorbers mit Biogas wird bevorzugt das CO₂ adsorptiv gebunden; neben dem CO₂ werden auch die Restfeuchte sowie teilweise N₂/O₂ auf dem Molsieb gebunden.

Abb. 5 zeigt ein vereinfachtes Modell des Kohlenstoffmolekularsieves, dieses ist im weitesten Sinne eine veredelte Aktivkohle. Ziel dieser Veredelung war es, gezielt eine Porenstruktur einzustellen, die eine selektive Abtrennung von CH₄ erlaubt. Aufgrund der unterschiedlichen Moleküldurchmesser gelangen die kleinen Moleküle CO₂, N₂, O₂ und H₂O schneller in die Poren als Methan; Abb. 6 zeigt deutlich diesen Effekt.

Beim Durchströmen der Kohlenstoffmolekularsieb-Schüttung stellt sich dadurch in Strömungsrichtung eine immer stärkere CH₄-Anreicherung ein.

Bei entsprechender Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit bzw. Verweilzeit wird daher vom Adsorberkopf ein Produktgas mit nahezu 100 % CH₄ gewonnen. Nach einer gewissen Beladungszeit ist das Molsieb soweit beladen, dass die weiteren Komponenten (N₂/O₂/CO₂/H₂O/H₂S) beginnen durchzubrechen. Zu diesem Zeitpunkt wird der Adsorptionsvorgang beendet und der Regenerationsvorgang eingeleitet. Zur Regeneration wird zunächst der unter Druck (5-10 bar) stehende Adsorber entspannt und anschließend mit einer Vakuumpumpe evakuiert. Bei diesem Evakuierungsvorgang werden sämtliche zuvor adsorbierten Komponenten wieder von dem Molsieb entfernt und am Ende des Regenerationssschrittes liegt wieder ein völlig regeneriertes Molsieb vor.

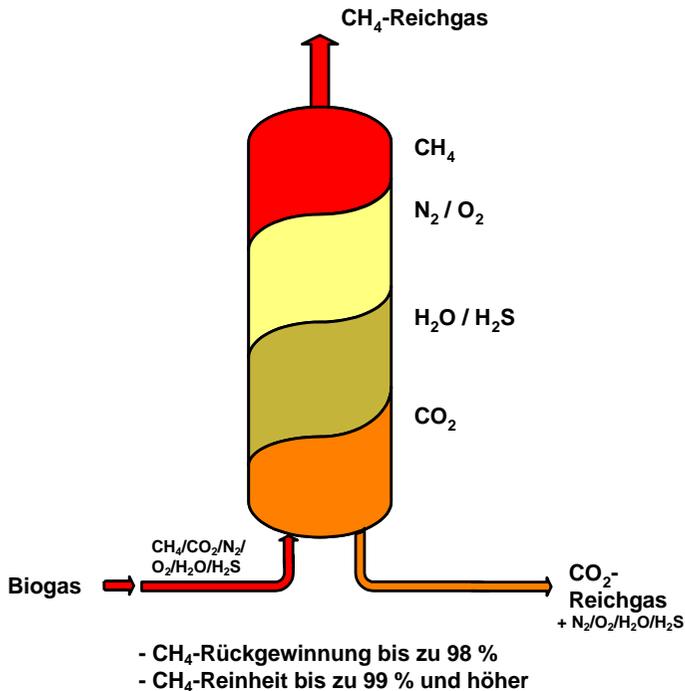


Abbildung 4: Methananreicherung durch Adsorptionsprozessmittels Kohlenstoffmolekularsieb (CMS)

Wir bereits eingangs erläutert, weist das Adsorptionsverfahren den signifikanten Vorteil auf, dass neben CO₂ auch weitere Verunreinigungen gleichzeitig entfernt werden. Diese Verunreinigungen findet man jedoch in Abgas, d.h. im Evakuierungsgas wieder, so dass nun das CO₂-Reichgas verunreinigt ist und daher nicht direkt weiterverwendet (z.B. Gewächshaus) werden kann.

3.2 Verfahrenstechnik der adsorptiven Biogasaufbereitung

Grundsätzlich ist es möglich eine adsorptive Biogasaufbereitung mit nur einem Adsorber auszuführen. Um jedoch einen kontinuierlichen Produktgasstrom zu ermöglichen und zur Erhöhung der Anlageneffizienz ist

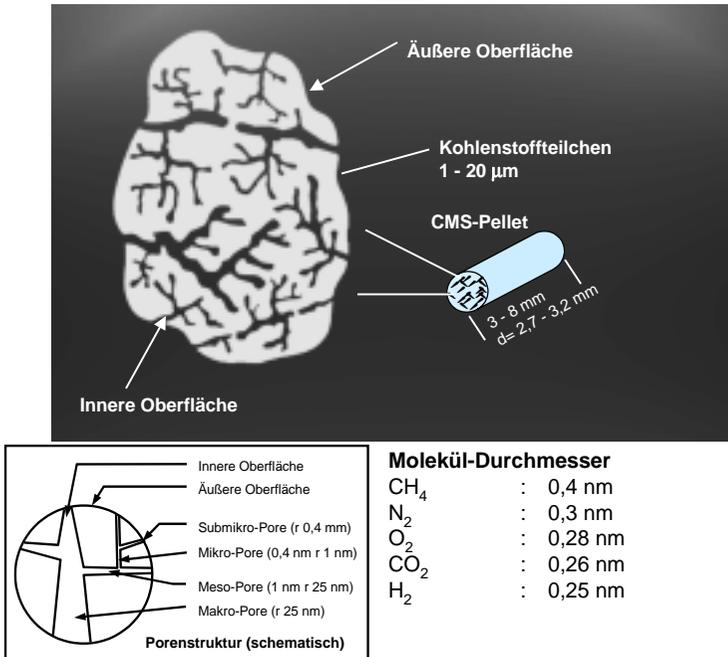


Abbildung 5: Vereinfachtes Modell des Kohlenstoffmolekularsiebes

es sinnvoll mit mehreren Adsorbentien zu arbeiten. Als optimale Konstellation in Bezug auf hohe Effizienz und vertretbare Investitionskosten hat sich im Laufe der Jahre die 4-Adsorbentien-Anordnung herauskristallisiert.

Des Weiteren führt die Verlagerung des H₂S vom Rohgas zum Abgas zu Problemen der Abgasbehandlung, stark H₂S-haltiges Abgas kann nicht ohne weiteres in die Atmosphäre abgelassen werden. Dies führte zu der Forderung H₂S in einer Vorstufe abzutrennen.

Somit ergibt sich die in Abb. 7 prinzipiell dargestellte Ausführung einer kompletten Biogasaufbereitung nach dem Druckwechseladsorptionsverfahren. Die wesentlichen Elemente dieses Verfahrens sind:

1. Rohbiogasverdichtung
2. H₂S-Entfernung
3. Konditionierung
4. CH₄-Gewinnung.

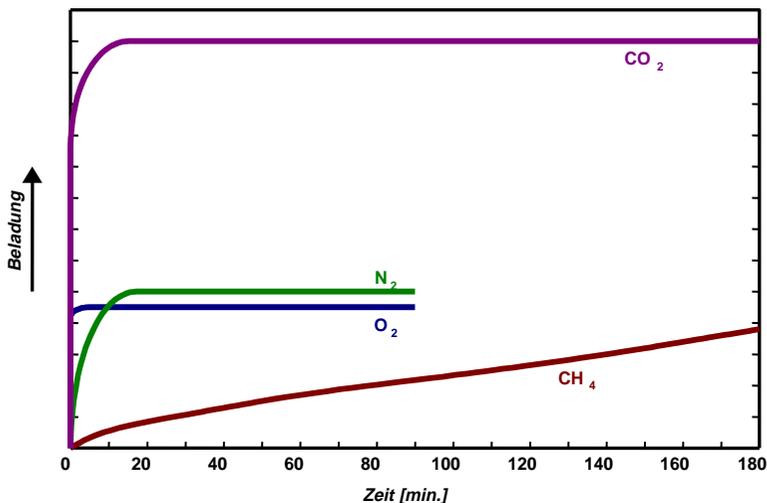


Abbildung 6: Adsorptionskinetik der verschiedenen Biogaskomponenten an Kohlenstoffmolekularsieb

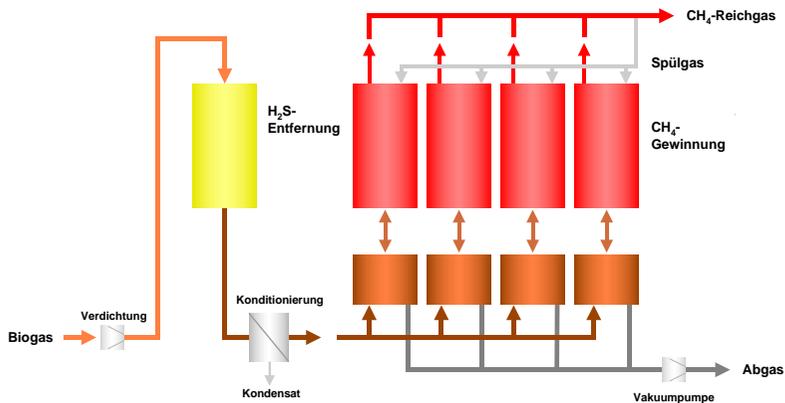


Abbildung 7: Verfahrensprinzip Biogasaufbereitung CarboTech – DWA-Verfahren

Anhand des Blockschema „Biogasaufbereitung“ (Abb. 8) werden die einzelnen Schritte näher spezifiziert. Das Rohbiogas wird zunächst verdichtet (ölfreie Verdichtung auf 4-10 bar mittels Kolbenverdichter) und gelangt anschließend bei 60-90 °C in die H₂S-Entfernung.

Das Grundprinzip der H₂S-Entfernung (Abb. 9) basiert auf der Spaltung des H₂S-Moleküls mittels einer Aktivkohle unter leicht erhöhter Temperatur (60-90 °C) und anschließender Anlagerung des freierwerdenden Schwefels auf der Aktivkohleoberfläche. Durch Verwendung von speziell dotierter Aktivkohle kann eine Beladungskapazität von über 100 Gewichtsprozent erreicht werden, damit sind Standzeiten von einem Jahr und länger möglich. Der H₂S-Gehalt des gereinigten Biogases liegt deutlich unter 5 mg/Nm³.

In der nachfolgenden Konditionierung wird einerseits die Gastemperatur auf ca. 20-30 °C herabgesetzt und andererseits mittels Kältetrocknung auf einen Drucktaupunkt von ca. 3-5 °C getrocknet.

Die Vortrocknung dient sowohl der Verhinderung von Kondensation in den nachfolgenden Anlagenteilen (Korrosion) als auch der Minimierung der Adsorbergröße und damit Vakuumpumpe.

Das nahezu H₂S-freie und vorgetrocknete Biogas gelangt anschließend in die 4-Bett-Druckwechsel-Adsorptionsanlage zur Gewinnung von Methan.

Jeder der vier Adsorber der Druckwechsel-Adsorptionsanlage durchläuft einen viertaktigen Zyklus (Abb. 10). Nach der Phase A (CH₄-Produktion unter Druck) wird zunächst ein Druckausgleich mit dem übernächsten Adsorber durchgeführt. Durch die anschließende Entspannung auf Umgebungsdruck ist dann Phase B abgeschlossen. In Phase C wird mittels Vakuum der Adsorber wieder vollständig regeneriert. In der Phase D wird der vorher regenerierte Adsorber durch Druckausgleich und Druckaufbau wieder für den nächsten Produktionsschritt vorbereitet.

Durch diese 4-Bett- und 4-Phasenausführung wird eine kontinuierliche Gasproduktion gewährleistet. Das vereinfachte R&I-Schema (Abb. 11) zeigt die Gesamtanlagenausführung.

Zusätzliche, bisher nicht erwähnte Anlagenelemente sind einerseits die Luftzuführung vor der Verdichtung, diese wird notwendig, wenn absolut kein Sauerstoff im Rohgas vorhanden ist. Kleinste Mengen an Sauerstoff sind notwendig, um eine entsprechende Umsetzung von H₂S in der H₂S-Stufe sicherzustellen.

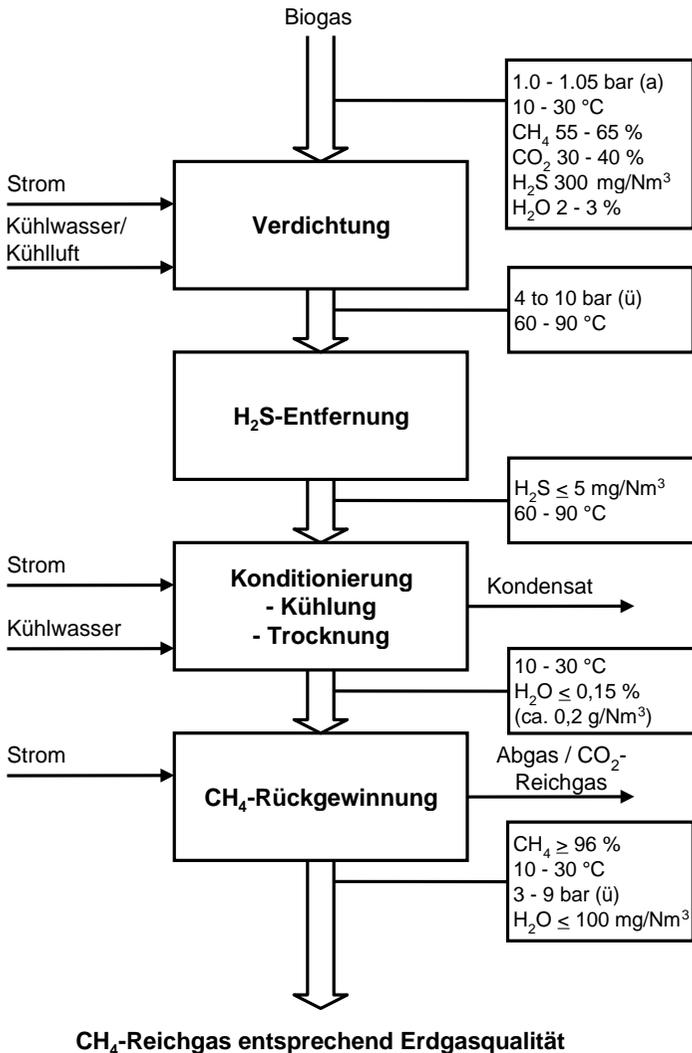
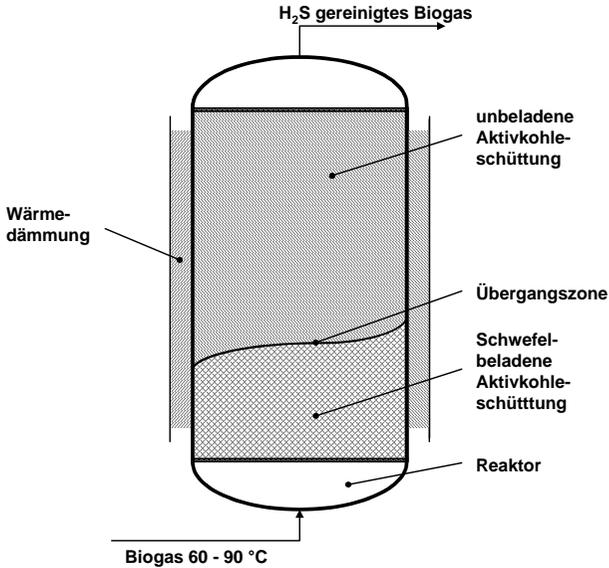
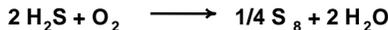


Abbildung 8: Blockschema - Biogasaufbereitung

Umsetzung von H₂S zu elementarem Schwefel und Wasser durch katalytische Oxidation an Aktivkohle



Chemisorption:



Max. Beladung von H₂S an Aktivkohle bis über 100 wt %, d.h. pro 1 kg Aktivkohle kann bis zu 1 kg H₂S und mehr aufgenommen werden!

Abbildung 9: H₂S-Entfernung

Das Produktgas wird ferner mittels einer Odorierungsstufe mit THT versetzt. Bei der Verwendung als Treibstoff oder bei der Netzeinspeisung wird dies gesetzlich gefordert, um mögliche Leckagen durch den starken Geruch von THT schnell feststellen zu können.

Des weiteren sind vor den Adsorbern (B 01 bis B 04) kleinere Vorfilter (VF 1 bis VF 4) angeordnet. Diese mit normaler Aktivkohle gefüllten Vorfilter haben reinen Sicherheitscharakter und dienen der Abscheidung von höheren Kohlenwasserstoffen sowie anderen Spurenverunreinigungen, die möglicherweise im Rohbiogas vorhanden sind, aber in der Regel nicht

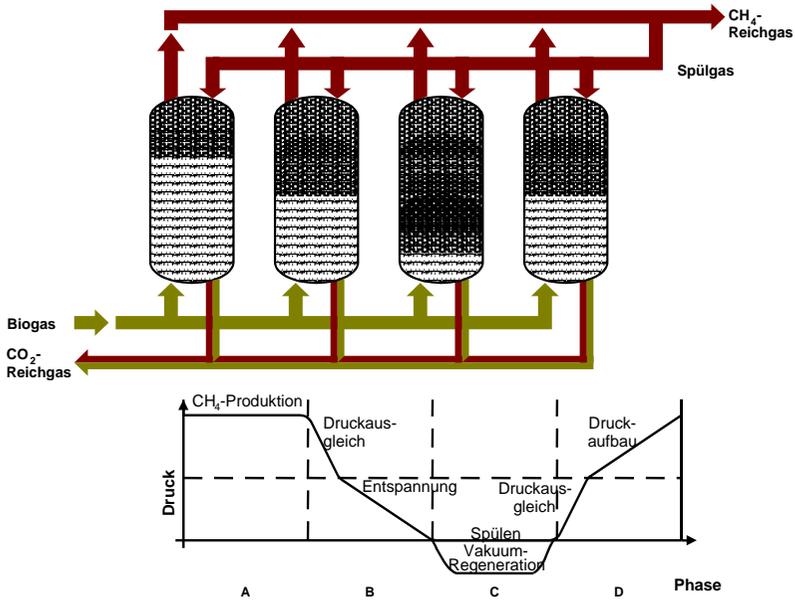


Abbildung 10: Verfahrensprinzip der Druckwechseladsorption (DWA)

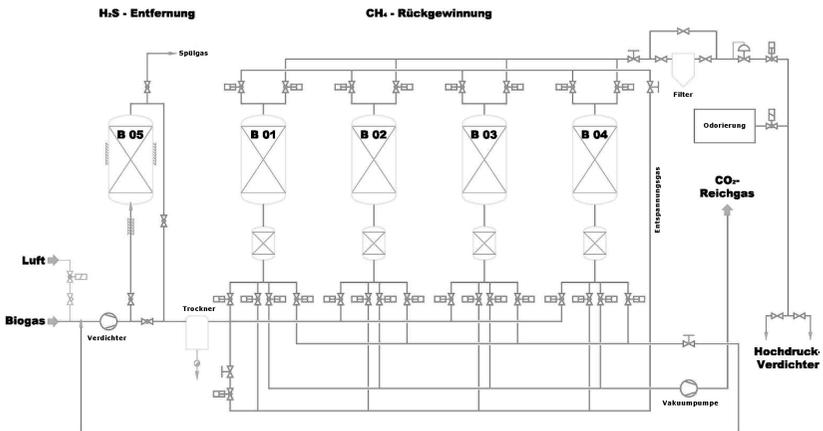


Abbildung 11: R&I-Schema - Biogasaufbereitung

detektiert werden. Durch diese Vorfilter kann eine Lebensdauer der Hauptadsorberfüllung von 10 Jahren und mehr erreicht werden.

In Verbindung mit online Produktgasanalysatoren (CH_4 , CO_2 , H_2O , H_2S) kann die gesamte Anlage mittels einer zentralen SPS-Steuerung vollautomatisch überwacht und betrieben werden, permanentes Betriebspersonal ist nicht erforderlich.

3.3 Vorteile der adsorptiven Biogasaufbereitung

Gegenüber den bereits erwähnten weiteren Verfahren zur Biogasaufbereitung zeichnet sich die Aufbereitung mittels Druckwechsel-Adsorption durch deutliche Vorteile (Abb. 12) aus.

Trockener Prozess, d.h.

- Kein Prozesswasser
- Keine Abwasserbehandlung
- Keine Chemikalien
- Keine Korrosionsprobleme

Co- Adsorption verringert / reduziert neben CO_2 auch andere Komponenten

- Entfernung von Wasser bis zu einem Taupunkt von -40°C , daher keine weitere Trocknung bei Einspeisung in das Erdgasnetz
- Teilweise Entfernung von Stickstoff und Sauerstoff, daher keine Anreicherung im Produktgas, hoher Brennwert
- Entfernung von FCKWs und flüchtigen organischen Bestandteilen sowie Siliziumverbindungen

Geringer Betriebsmittelverbrauch

Kompaktes, platzsparendes Design

Einfache Bedienung, automatischer Betrieb

Abbildung 12: Vorteile Adsorptive Biogasaufbereitung

Die Vorteile resultieren hauptsächlich aus der Tatsache, dass dieser Prozess ein trockener Prozess ist, damit

- kein Prozesswasser
- kein Abwasser
- keine Chemikalien
- keine Korrosionsprobleme.

Ein weiterer wichtiger Pluspunkt ist die Co-Adsorption von anderen Verunreinigungen neben CO₂.

Neben dem geringen Betriebsmittelverbrauch und der kompakten und platzsparenden Bauform ist auch prozessbedingt ein unkomplizierter und damit bedienerfreundlicher Anlagenbetrieb herauszustellen.

4 Effizienz & Wirtschaftlichkeit der Biogasaufbereitung

4.1 Wirkungsgrad der Biogasaufbereitung nach dem DWA-Verfahren

Am Beispiel der Energiebilanz einer mittelgroßen Biogasaufbereitungsanlage mit ca. 400 Nm³/h Rohgas (Abb. 13) wird deutlich, dass es sich hierbei um einen hocheffizienten Aufbereitungsprozess mit über 94 % energetischem Wirkungsgrad handelt.

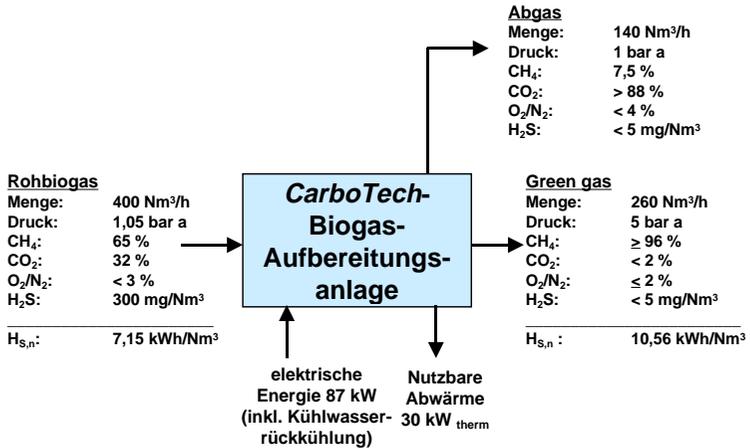
Zwangsläufig wird sich auch eine hohe Wirtschaftlichkeit der Anlagen einstellen.

4.2 Wirtschaftlichkeit der Biogasaufbereitung

Die abschließende Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Biogasaufbereitung (Abb. 14) zeigt, dass diese Technologie nicht zwangsläufig auf hohe Subventionszuwendungen angewiesen ist.

Aufgrund von inzwischen über 10 Jahre Betriebserfahrungen mit Biogasaufbereitungsanlagen nach dem Druckwechsel-Adsorptionsverfahren kann von einer ausgereiften, industriellen Reife dieser Technologie ausgegangen werden.

Die Anlagenkonzeption sowie der Anlagenbetrieb wurde inzwischen soweit optimiert, dass heute verlässliche Daten für die Kostenkalkulation vorliegen.



Energieinput → Energieoutput

$$7,15 \text{ kWh/Nm}^3 \cdot 400 \text{ Nm}^3/\text{h} + 87 \text{ kW} \longrightarrow 10,56 \text{ kWh/Nm}^3 \cdot 260 \text{ Nm}^3/\text{h} + 30 \text{ kW}$$

$$2.947 \text{ kW} \longrightarrow 2.775 \text{ kW}$$

energetischer Wirkungsgrad I : 94,2 % (ohne Abgasnutzung)

Verbrennung Abgas in Heisswasserkessel für Hygenisierung & Fermentation

Zusätzlicher Energieoutput : 99 kW

energetischer Wirkungsgrad II : 97,5 %

Abbildung 13: Energiebilanz Biogasaufbereitung

Unstrittig ist, dass die Wirtschaftlichkeit maßgeblich von der Größe der Anlage abhängig ist. Ein wirtschaftlicher Anlagenbetrieb erfordert eine gewisse Mindestanlagengröße.

Basierend auf den heutigen Rahmenbedingungen wurden für verschiedene Anlagengrößen die spezifischen Gesamtkosten für die Biogasaufbereitung zu Erdgasqualität ermittelt; die Ergebnisse sind im Diagramm der Abb. 14 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei Anlagengrößen von > 250 Nm³/h Produktgasmenge spezifische Gesamtkosten im Nahbereich von 0,05 €/Nm³ realisierbar sind. Dies entspricht ca. 5 Cent pro

Kostenblöcke:

- Investitionskosten inkl. Gebäude / Fundamente / Analytik
- Betriebsmittel (Strom, Kühlwasser)
- Service / Wartung / Ersatzteile

Annahme:

- Abschreibung 15 Jahre linear
- Zinssatz 6 %
- Stromkosten 5 Cent/kWh
- Betriebszeit 8.600 h / Jahr
- Gasspezifikation CH₄: Rohgas 65 % / Produktgas > 96 %
H₂S: Rohgas 300 mg/Nm³ / Produktgas < 5 mg/Nm³

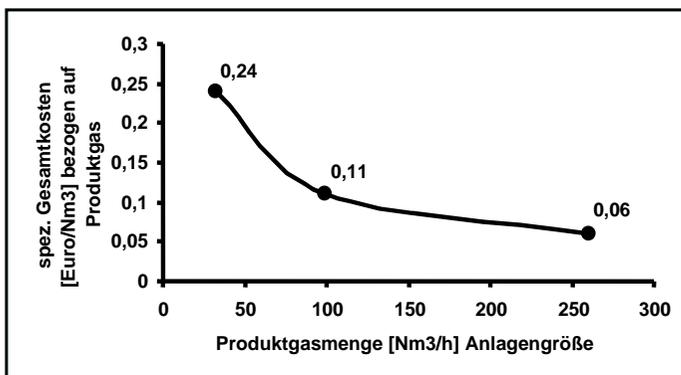


Abbildung 14: Wirtschaftlichkeit der Biogasaufbereitung

kWh. Bezogen auf einen Verkaufspreis von ca. 0,5 €/Nm³ bei Erdgas als Treibstoff ist dies gering. Unter Einbeziehung der Mineralölsteuerbefreiung wäre sogar ein Verkaufspreis leicht unterhalb des Erdgaspreises an den Tankstellen darstellbar.

Aber auch bei der Betrachtung der Endverbraucherpreise für Erdgas der privaten Haushalte (derzeit ca. 30-40 Cent/Nm³) liegen die Aufbereitungskosten noch im vertretbaren Rahmen. D.h. mit relativ moderaten

Zusatzaufwendungen lässt sich nahezu CO₂-neutral Primärenergie aus heimischen Ressourcen bereitstellen.

Darüber hinaus ist von weiterem Technologieverbesserungspotential und Kosteneinsparung durch Serienfertigung auszugehen, so dass die Aufbereitungskosten noch weiter gesenkt werden können.

*Anschrift des Autors:
Dr. Alfons Schulte-Schulze Berndt
RÜTGERS CarboTech Engineering GmbH
Am Technologiepark 1
45307 Essen
www.carbotech.de*

Gasauflbereitung mittels nasser Gaswälsche in Schweden

W. Tentscher¹⁾, M. Jansson²⁾
1 *eco Naturgas Handels GmbH, Potsdam*
2 *Flotech Limited Sweden, Sundbyberg*

1 Kurzfassung

Das europaweit zur Auflbereitung von Biogas am meisten genutzte Verfahren der nassen Gaswälsche wird beschrieben. In Schweden wird 80 bis 80 % des Biogases mit nasser Gaswälsche aufbereitet. In diesem Papier wird die Flotech Gaswälsche beschrieben. Vorausgehende Reinigungsschritte des Biogases sind Grobfiltrung, Grobentfeuchtung und Grobentschwefelung. Kohlendioxid und gleichzeitig H₂S werden im Gegenstrom unter Druck von 6 bis 10 bar in Wasser absorbiert. Das Wasser kann durch Entspannung regeneriert und im Kreislauf geföhrt werden. Auf die Komponenten der Anlage wie Kompressor, Absorptionskolonne, Stripper und Trockner wird ebenso eingegangen wie auf die Betriebsföh rung und Steuerung.

2 Eigenschaften

Die nasse Gaswälsche ist bewährt und vielfältig einsetzbar für

- Biogase
- Klärgase
- Grubengase
- Deponiegase
- Synthesegase

und läuft in verschiedenen Schritten ab, wie weiter unten beschrieben ist. Eigenschaften der Gaswäsche der Firma Flotech:

- SICHERHEIT (nur Wasser!)
- Das Absorptionsmittel Wasser ist verfügbar (NICHT patentierbar!)
- Leichte Wartung
- Geringe Kapitalkosten
- Geringe laufende Kosten
- praxiserprobt & zuverlässig
- Nicht selektiv
- Gleichzeitige Entschwefelung.

Tabelle 1: Physikalische Daten ausgewählter technischer Gase

| Chem. Zeichen | Löslichkeit in Wasser bei 1 bar Partialdruck des gelösten Gases | | Kritischer Punkt | | | |
|------------------|---|--------|------------------|--------|-------|-------------------|
| | mmol/(kg bar) | | Temperatur | | Druck | Dichte |
| | 0 °C | 25 °C | K | °C | bar | kg/m ³ |
| CO ₂ | 75 | 34 | 304,2 | 31,0 | 73,7 | 465 |
| H ₂ S | 205 | 102 | 373,6 | 100,4 | 90,08 | 349 |
| NH ₃ | 53.000 | 28.000 | 405,6 | 132,4 | 112,7 | 235 |
| CH ₄ | 2,45 | 1,32 | 190,6 | -82,6 | 46,04 | 162 |
| Luft | 1,27 | 0,72 | 132,5 | -140,7 | 37,7 | 350 |

Quelle: Technische Gase, Herstellung, Verteilung, Anwendung, Verlag Moderne Industrie, Linde, 2000

Unter Berücksichtigung des Partialdruckes von CO₂ in Biogas können bei 10 bar theoretisch ca. 3 Liter CO₂ in 1 Liter Wasser gelöst werden. In der Praxis können diese Werte nur zu ca. 80 bis 90 % erreicht werden, weil Gas und Wasser eine begrenzte Kontaktzeit haben und das Wasser zudem etwas mit CO₂ beladen ist, wenn es rezirkuliert wird. Bei Kreislaufführung von Washwasser wird ständig ein kleiner Teil durch Frischwasser ausgetauscht. In Kläranlagen kann man häufig im Durchfluss arbeiten, wodurch die Absorptionsfähigkeit des Wassers höher ist.

Ein großer Vorteil ist die geringe Selektivität des Absorptionsmittels Wasser. Es werden neben Kohlendioxid auch Schwefelwasserstoff,

Ammoniak, andere wasserlösliche Gase, Stäube, Mikroorganismen etc. zurückgehalten. Die gleichzeitige Entschwefelung macht das Verfahren sehr interessant. Schwefelwasserstoff löst sich in Wasser wesentlich besser als Kohlendioxid. In Schweden werden deshalb zwischen 80 bis 90 % des Klärgases mit nasser Gaswäsche aufbereitet. Bei diesem Verfahren hat man keine Entsorgungsprobleme mit jodidbeschichteter Aktivkohle, ein Sondermüll.

Hohe Flexibilität der Anlage wird ermöglicht durch Bereichssteuerung von:

- Gasdurchsatz
- Absorptionsdruck
- Absorptionstemperatur des Zirkulationswassers
- Menge des Zirkulationswassers
- Menge des Austauschwassers.

Die Temperatur des Zirkulationswassers hat einen großen Einfluss auf die Kapazität, wie Abb. 1 zeigt. Systeme ohne künstliche Kühlung (ca. 20 °C) haben die geringste Kapazität (*low performance*), solche mit künstlicher Kühlung durch Kaltwassersatz (7 °C) die höchste Kapazität (*high performance*). Dadurch kann die Kapazität bei gleichbleibender Qualität in einem weiten Bereich gesteuert werden. Auch auf kleine Änderungen kann sofort reagiert werden. Dadurch erhält man eine gleichmäßige Gasqualität.

Das aufbereitete Biogas hat

- ca. 97 % Methan,
- weniger als 2 % Kohlendioxid,
- unter 5 mg/m³ H₂S und
- unter 10 mg/m³ H₂O (Feuchte).

Im eingefahrenen Betrieb schwankt der Methangehalt um weniger als ± 1 %. Das aufbereitete Grüne Gas® erfüllt in jeder Hinsicht, z.B. Brennwert, Wobbeindex und Gasbegleitstoffen, alle Anforderungen der DVGW G 260. Der Wobbeindex der Gruppe L liegt zwischen 10,5 bis 13,0 (entspricht Methangehalten zwischen 82 und 92 Vol% bzw. CO₂-Gehalten von 18 und 8 Vol%), der Gruppe H zwischen 12,8 bis 15,7 kWh/m³. Der obere Wert der Gruppe H kann nur durch Zusatz von Propan erreicht werden, denn reines Methan hat einen Wobbeindex von 14,8 kWh/m³.

Gaswäschen werden z.Zt. in 3 Kapazitäten gebaut (s. Tabelle 2).

Es gibt zwei Systeme, das Durchflusssystem und das Zirkulationssystem, wie Abb. 1 zeigt. Das Zirkulationssystem wird bevorzugt.

Tabelle 2: Anlagentypen und Kapazitätsbereiche

| Typ | Leistung (m ³ Rohgas pro Stunde) | |
|----------|---|-------------------------------------|
| | Low Performance (LPS) | High Performance (HPS) ^a |
| CSFR 100 | 50 - 100 | bis 145 |
| CSFR 200 | 100 - 200 | bis 300 |
| CSFR 400 | 200 - 400 | bis 600 |

a. High Performance (HPS) versteht sich mit Kühlung des Zirkulationswassers durch Kaltwassersatz

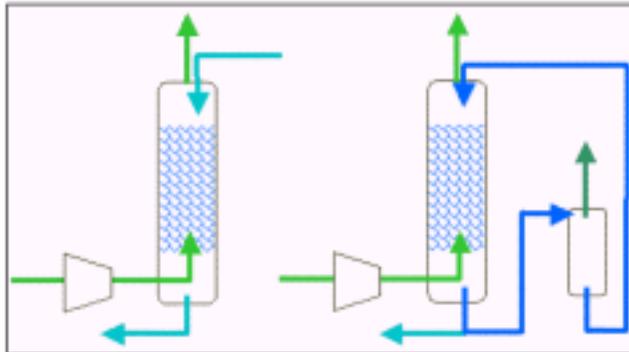


Abbildung 1: Durchflusssystem (links) und Zirkulationssystem (rechts)

Zertifiziert und werksgeprüft:

ISO 9001 - 1994 Qualitätskontrolle, zertifiziert durch Lloyd's Register.

Alle Komponenten sind Teil eines umfassenden Sicherheitssystems. Jede Anlage wird werkseitig gründlich auf vollständige Funktionsfähigkeit geprüft.

3 Grundsätzliche Prozessbeschreibung

Gasseitige Beschreibung

Rohgas wird über eine vertragliche Schnittstelle, das automatische Verschlussventil, zur Verfügung gestellt. Das Rohgas fließt dann zu einem Eingangstrenngefäß, welches mit hocheffizienten koaleszierenden Elementen ausgestattet ist, um Feuchtigkeit zu entfernen. Das Eingangstrenngefäß dient auch als Kondensatsammler des zwischengelagerten Separators, der zweiten Stufe des Nachkühlers und für das Gas, welches zur Regenerierung der Trocknungssäulen verwendet wird. Das Eingangstrenngefäß hat zwei Kammern. Jede Kammer ist mit einem automatisch wirkenden Ableitungssystem ausgestattet, welches jeweils durch an der Kammer angebrachten Niveauschalter aktiviert wird. Das Ableitungssystem ist so ausgelegt, dass keine Gasundichtigkeiten entstehen und Gasverluste vermieden werden.

Das Gas passiert nach dem Eingangstrenngefäß zum Kompressoransaugstutzen ein Trennventil und wird auf ca. 3 barG komprimiert. Unter- und Überdruckschutzeinrichtungen sind am Ansaugstutzen 1, Überdruck- und Übertemperatureinrichtungen am Druckstutzen 1 angebracht.

Ein wassergekühlter Doppelröhrenwärmetauscher kühlt das Gas nach der Kompression. Das Zwischentrenngefäß entfernt Wasser und Kondensat. Das Zwischentrenngefäß empfängt auch Methangas, welches aus der Entspannungssäule freigesetzt worden ist.

Vom Zwischentrenngefäß fließt das Gas zur zweiten Stufe des Kompressors und wird dort auf ca. 9 barG komprimiert. Überdruck- und Übertemperaturfühler sind am Druckstutzen 2 angebracht.

Das Gas wird im Doppelröhrenwärmetauscher mit Wasser gekühlt, bevor es in den Absorptionsturm (Druckwäsche) gelangt. Wasser und Kohlenwasserstoffkondensate werden nach der Kühlung entfernt.

Das Rohgas tritt dann am Boden in die Druckwäsche ein und wird im Gegenstrom mit Zirkulationswasser aus der Strippung gewaschen und verlässt die Säule am oberen Ende. Das Wasser absorbiert die ungewünschten Gase wie CO_2 und H_2S . Das Produktgas, nun hauptsächlich Methan, passiert ein Koaleszenzseparatorgefäß, worin freie Feuchte entfernt wird.

Danach durchläuft das Produktgas den Gastrockner vom Pressure Swing Adsorption (PSA) Typ, der zur Regenerierung erhitzt wird. Ein Molekularsieb trocknet das Gas.

Das getrocknete Produktgas fließt durch ein Filter und ein Rückschlagventil. Durch das Rückschlagventil wird ein konstanter Druck in der Absorptionssäule aufrecht erhalten, wodurch maximale und gleichmäßige Absorption von CO_2 und H_2S gewährleistet wird. Das Produktgas wird zur Grenze des Aufbereitungsteiles geliefert, wo Messung und Odorierung erfolgen.

Wasserseitige Beschreibung

Die Wasserpumpe saugt vom Boden des Strippungstanks und pumpt das Wasser zur Spitze der Gaswäsche/Absorptionssäule. Die Säule ist mit einem hocheffizienten Wasserverteiler ausgestattet. Dadurch wird das Wasser gleichmäßig über den gesamten Waschturm verteilt, verbunden mit der höchsten Effizienz und daher maximalen CO_2 und H_2S Absorption, die möglich ist.

Das Wasser durchläuft die Absorptionssäule, die mit einem speziellen Packungsmaterial gefüllt ist. Diese Füllung ist essentiell und ermöglicht die effektive Absorption von CO_2 und H_2S . Das mit gelöstem CO_2 und H_2S angereicherte Wasser sammelt sich am Boden der Säule, wo eine Flüssigkeitssperre durch das Wasserniveaukontrollsystem aufrechterhalten wird.

Das Wasserniveau in der Säule wird gehalten indem die Menge an abfließendem Wasser durch ein pneumatisch bedientes digitales Kontrollventil in der Ablauflinie kontrolliert wird.

Das Wasser am Boden der Absorptionssäule ist mit CO_2 und H_2S gesättigt. Die unerwünschten Gase müssen vor dem Recyclen entfernt werden. Die Regenerierung wird in 2 Prozessschritten vollzogen. Im ersten Schritt wird das Wasser zum Entspannungstank gepumpt. Der Druck liegt zwischen dem der Absorptionssäule und dem des Strippungstanks. Der Strippungstank wird bei Umgebungsdruck betrieben.

Der größte Teil des vom Wasser in der Absorptionssäule absorbierten Methans wird im Entspannungstank freigesetzt. Das Gas fließt über das Gegendruckregulierungsventil zum Zwischentrenngefäß. Dieses Ventil hält den Druck im Entspannungstank konstant.

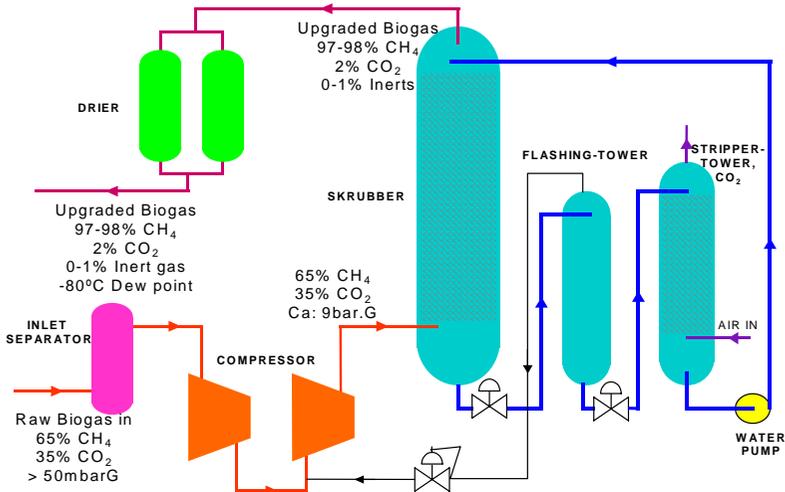


Abbildung 2: Fließschema der nassen Gaswäsche

Der Entspannungstank hat genauso wie die Absorptionssäule eine Gasdichtung, die durch das Wasserniveau über ein pneumatisches Kontrollventil mit elektronischem Transmitter kontrolliert wird.

Das vom Entspannungstank kommende Wasser wird auf die Spitze der Strippungssäule und auf einen hocheffizienten speziellen Wasserverteiler gepumpt. Genauso wie in der Absorptionssäule garantiert der Wasserverteiler eine gleichmäßige Verteilung über den gesamten Stripper hinweg und somit eine höchstmögliche Effizienz.

Das Wasser fällt vom Verteiler auf die Packung. Luft wird im Gegenstrom zum Wasser durch den Strippungstank mittels eines Ventilators gesaugt. Dadurch wird das Wasser von den unerwünschten Gasen (CO₂ und H₂S) befreit, die in den Luftstrom eintreten. Das gestrippte Wasser verlässt den Tank am Boden.

Auch im Strippungstank gibt es eine Wasserniveau- und Gasdichtung. Das Wasserniveau wird über ein niveaugesteuertes pneumatisches Ventil durch Zugabe von Ergänzungswasser aufrechterhalten.

Damit ist der Wasserkreislauf geschlossen.

Strippungsluft

Der Luftstrom vom Strippungstankgebläse wird zu einer sicheren Behandlung geführt. Die Behandlung besteht gewöhnlich aus einem Biofilter, oder „Erdfilter“.

4 Zusätzliche technische Beschreibung

Schutzgeräte

Es gibt eine Anzahl von Schutzgeräten in der Anlage. Darunter sind:

- Ein Drucktransmitter an der Saugleitung des Kompressors, um den Kompressor zu schützen sowie den Aufbau eines Unterdruckes zu verhindern. Durch Unterdruck könnte Luft angesaugt werden und ein explosives Gas entstehen lassen.
- Ein Druck- und ein Temperaturtransmitter am Druckstutzen der ersten Kompressionsstufe. Diese verhindern in Verbindung mit einem Entspannungsventil Überdruck und Übertemperatur.
- Ein Temperaturtransmitter im Gasstrom nach jedem Kühler um deren Funktion auch entfernt zu verfolgen.
- Ein Druck- und ein Temperaturtransmitter am Druckstutzen der 2. Kompressionsstufe, um den Kompressor in Verbindung mit einem Entspannungsventil vor Überdruck und Übertemperatur zu schützen.
- Ein Druckentspannungsventil an der Absorptionssäule.
- Ein Druckentspannungsventil an den Trocknungssäulen.
- Niveauschalter in jedem Koaleszenzgefäß/Trenngefäß.

Es gibt Schalter, die als „Critical Trip Switches“ bezeichnet werden. Diese fahren die Anlage in einen in jedem Fall sicheren Zustand, unabhängig von den PLC Eingangsbedingungen. Diese kritischen Schalter wirken direkt auf die Motorkontakte und halten die Anlage an.

Gasanalysatoren & Schlechtgasrecycling

Eine Gasanalyse kann dem Prozess vorangeschaltet und muss dem Prozess nachgeschaltet werden, um die Überwachung der Anlage zu gewährleisten. Der Rohgasanalysator kann zur Überwachung des Methan-

gehalte im Rohgas nützlich sein. Im Produktgas werden Methan- und Schwefelwasserstoffgehalt sowie Feuchte (Taupunkt) überwacht.

Die Gasbeschaffenheit im Produktgas wird bestimmt durch den Methan- und Schwefelwasserstoffgehalt sowie die Feuchte. Ein Magnetventil (Produktgasventil) in der Produktgasleitung in Verbindung mit einem Magnetventil (Schlechtgasventil) zwischen der Aufbereitungsanlage und der Fackel kontrollieren, ob Produktgas recycelt wird oder die Anlage verlässt. Wenn eine nicht tolerierbare Abweichung von der gewünschten Beschaffenheit festgestellt wird, wird das Produktgasventil geschlossen und das Schlechtgasventil geöffnet. Das Schlechtgas wird in der Fackel verbrannt. Dadurch wird sichergestellt, dass nur Methan mit der erforderlichen Beschaffenheit in die Erdgasleitung gelangt.

Wenn das Produktgas wieder die gewünschte Beschaffenheit aufweist, wird das Schlechtgasventil geschlossen das Produktgasventil geöffnet und das Methan in die Erdgasleitung eingespeist. Der Kunde kann sich auch für die Überwachung des CO_2 und O_2 -Gehaltes sowie möglicher anderer Bestandteile des Gases entscheiden.

Gasanalyse und Kontrolle der Geschwindigkeit der Wasserpumpe

Die Geschwindigkeit der Wasserpumpe wird durch die Anlagenkapazität kontrolliert. Wenn der Methangehalt im Produktgas schlechter wird (gewöhnlich wird 97 % CH_4 eingehalten), wird die Geschwindigkeit erhöht. Dadurch erhöht sich die Menge an dem Absorptionsturm zur Verfügung stehenden Absorptionswassers und erhöht die Menge an CO_2 , die aus dem Produktgas absorbiert werden kann.

Wenn der Methangehalt im Produktgas über 98 % ansteigt, kann die Kapazität der Wasserpumpe reduziert werden. Dadurch verringert sich die Menge an Absorptionswasser und weniger CO_2 wird absorbiert.

Diese Kontrollschleife trägt zur Optimierung der CO_2 -Absorption bei und minimiert den Kraftbedarf und somit die Betriebskosten.

Gaszähler

Gaszähler am Eingang und Ausgang sind Bestandteil der Grundausstattung. Die Eingangsvolumenmessung überwacht die Gasproduktion der Biogasanlage und den zu erwartenden Gastrom. Der Produktgaszähler

überwacht den Volumenstrom des Produktgases jeder Aufbereitungsanlage. Diese Messungen werden für die Überwachung wie folgt eingesetzt:

- Bestimmung der Zudosierungsrate der Odorierung
- Unterrichtung des Anlagenbetreibers über die Produktproduktion und Überwachung der Anlagenkapazität.

Gasodorierung

Eine Gasodorierungsanlage ist außerhalb der Gaswäsche in einem separaten Raum als Bestandteil der Gasübergabestation untergebracht. Die Dosierung schwankt entsprechend der Strömungsrate des Produktgases, gemessen durch den Produktgaszähler.

System der Gaswäsche

Die Gaswäsche erhöht die Gasqualität durch Absorption von vorzugsweise ungewünschten Gasbestandteilen wie Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff in die Absorptionsflüssigkeit, in diesem Fall Wasser.

Der erhöhte Druck beschleunigt die Absorption in der Gaswäsche; das Wasser wird dann zum Entspannungstank befördert, wo Methan bei mittlerem Druck zurückgewonnen wird. Das Wasser wird im Stripungssystem regeneriert, wodurch der Wasserverbrauch stark reduziert wird. Die Gaswäsche ist für eine Betriebstemperatur von <10 °C ausgelegt, wobei Ergänzungswasser mit <20 °C zudosiert wird. Die Kontrolle der Temperatur des Absorptionswassers erfolgt über einen Temperatursensormittel, der sich an der Druckleitung der Pumpe befindet. Damit wird die Wasserkühlung bzw. die Kühlanlage kontrolliert.

Die kontinuierliche Versorgung mit Ergänzungswasser muss sichergestellt sein. Eine Anlage mit künstlicher Kühlung durch Kaltwassersatz benötigt dafür etwa 200-500 Liter / Stunde.

Die Flüssigkeitsniveaus des Entspannungstanks und der Absorptionssäule werden durch elektronische Niveauschalter kontrolliert. Diese Ventile sind so ausgelegt dass sie mit der Strömung von 2 Phasen arbeiten können. Die Auslegung ist großzügiger, um mit Störungen und Neustartbedingungen fertig zu werden.

Die Absorptionssäule enthält einen Überlaufdekanter, der ggf. eine Schaumschicht zurückhält. Diese Schicht kann aus leichten Kohlenwasserstofffraktionen, Schwefel, Fetten und anderen Verunreinigungen

bestehen. Diese Schwimmschicht wird in einem kleinen Behälter an der Seite der Absorptionssäule gesammelt und kann gelegentlich abgelassen werden. Die Flüssigkeit besteht zwar größtenteils aus Wasser. Man muss jedoch bei der Entsorgung Vorsicht walten lassen, weil die Bestandteile auch giftig sein können.

Gastrocknungssystem

Nach der Aufbereitung in der Absorptionssäule fließt das Produktgas über ein Koaleszenzfilter in den geheizten sich regenerierenden Trockner vom Typ PSA (pressure swing absorption). Der Trockner verwendet zwei Säulen, die mit Molekularsieb gefüllt sind. Die Füllung der einen Säule wird regeneriert oder ist im Standby während die andere das Gas trocknet. Die Bettkapazität ist für eine Cycluszzeit von 8 Stunden großzügig bemessen. Die Säulen sind mit Drucksensoren und -transmittern ausgestattet, um die Drücke anzuzeigen und somit die aktive Säule. Die trocknende Säule wird entspannt um gegen thermische Expansion zu schützen, da sie in der Zeit isoliert ist.

Die Regenerierung beginnt, wenn die Säule über ein aktiviertes Magnetventil entspannt ist. Spülgas wird dann elektrisch erhitzt und strömt durch das zu regenerierende Bett. Ein Transmitter am Ausgang der Säule überwacht die Temperatur, denn gegen Ende des Trocknungsvorganges steigt diese an. So wird die vollständige Regenerierung festgestellt. Das Kontrollsystem schaltet die elektrische Heizung ab und lässt die Säule abkühlen. Danach lässt es regeneriertes Biogas für den Druckaufbau zuströmen. Die Säule ist dann bereit für den nächsten Cyclus. Das System ist deshalb so ausgelegt, dass die Menge an Regenerierungsgas minimiert ist und eine maximale Menge an Produktgas eingespeist wird. Ein Strömungsmesser mit Sichtglas ist zu Zwecken der Kontrolle und genauen Einstellung des Regenerierungsstromes installiert.

Der Analysator für das Spülgas überwacht den Taupunkt. Wenn dieser die vorgesehene Temperatur erreicht hat und die unter Regenerierung befindliche Trocknungssäule für wenigstens die minimale spezifizizierte Zeit regeneriert wurde, wird die Rolle der Säulen gewechselt. Das regenerierte Bett wird somit aktive Säule und trocknet das Produktgas. Diese Funktion stellt sicher, dass die Taupunktabweichung des gerade außerhalb des Bereiches liegenden Produktgases zeitlich minimiert wird.

Zusätzlich zu den Vorfiltern jeder Trocknungssäule sind in hinter der Trocknerausgang zweifache externe Filter installiert. Diese Filter enthalten leicht austauschbare Filterelemente, um jedes feines Siebmaterial oder Staub zurückzuhalten, welches die Vorfilter und die Molekularsiebe passiert hat. Der Gasstrom ist abwärts gerichtet, um die Möglichkeit der Fluidisierung von Kondensat (desiccant) zu minimieren.

Eine Kontrolle hält den Systemdruck für die Absorptionssäule und die Trocknung aufrecht. Die Kontrolle dieses Ventils basiert auf dem erforderlichen Druckpunkt der Absorptionssäule.

Kühlwassersystem

Kühlwasser für die Gaskühlung zwischen den Kompressionsstufen und den Nachkühlern muss bereitgestellt werden. Optionale Kühler mit geschlossenem Kreislauf sind verfügbar. Das Kühlwasser kann auch für die Wärmerückgewinnung und Heizung an anderer Stelle verwendet werden. Das ist nicht in diesem System eingebaut. In jedem Fall kann heißes Wasser mit 55-60 °C an der Peripherie der Aufbereitungsanlage über ein Drosselventil zur Verfügung gestellt werden.

Kühlsystem der Absorptionssäule

Die Kühlung des Absorptionswasser auf etwa 7 °C ist erforderlich, um die Absorption von CO₂ und H₂S zu maximieren. Eine gekühlte Wasser/Glykol Kühlanlage muß bei höchsten Leistungen zur Verfügung stehen. Etwa 50 kW Wärme muss dem System im Prozesswasser entzogen werden.

Bedienungspersonal

Die Anlage ist vollständig automatisiert und ausgelegt, um für lange Zeiträume unbemannt zu arbeiten.

Es wird jedoch sehr empfohlen, dass täglich ein Rundgang auf der Anlage erfolgt und die Anlagenwerte täglich überwacht werden. Es ist auch empfohlen, dass ein vorsorgliches Wartungsprogramm eingehalten wird, um eine störungsfreie Betriebsweise über lange Zeiträume sicherzustellen.

5 Energie- und Ökobilanzierung

Energie- und Ökobilanzen für Grünes Gas® sind nicht nur politisch interessant, sie sind es auch für Produzenten und Verbraucher. An der Höhe der klimaschädlichen Emissionen erkennt man die Güte des Produktes Grünes Gas®. Die eco Naturgas Handels GmbH hat sich in den letzten zwei Jahren eine Kernkompetenz bei diesen Berechnungen geschaffen, indem sie die gesamte Dienstleistungskette von der Energiepflanzenproduktion bis hin zur Verwertung des Biogases beim Endverbraucher untersucht hat (siehe www.biogas4all.de). Wir bieten Berechnung betrieblicher Bilanzen als Dienstleistung an. Monetär umsetzen lässt sich die CO₂-Minderung für den Betreiber durch den Handel von Emissionszertifikaten. Dazu gibt es nach dem Kyoto-Abkommen von 1997 zwei Mechanismen, den JI (Joint Implementation) und den CDM (Clean Development Mechanism). Wir treten als Projektentwickler für JI und CDM-Projekte auf, um dem Betreiber die Minderung der CO₂-Äquivalente genau zu berechnen. So könnte die Zertifizierung zur treibenden Kraft werden, um die klimaverträglichsten Technologien zu fördern, wozu Biogas zweifellos gehören wird. Betriebe werden sich so lange umstellen, bis der Zustand erreicht ist, bei dem es keine Verbesserungen mehr geben wird. Bei jeglicher Art von Umstellungsprojekten möchten wir gerne unsere Dienstleistungen mit dem erworbenen Know-how einbringen.

Grundsätzlich verschlechtern Stromverbrauch und Methanverluste die Energie- und Ökobilanzen. Energiebilanzen von Low-Performance-Systemen (LPS) sind niedriger als solche von High-Performance-Systemen (HPS). Methanverluste belaufen sich dank der Gasentspannung bei mittlerem Druck und Recycling des Gases (siehe Abb. 2) auf ca. 2 %. Der Einfluß des verbauten Materials (Stahl etc.) auf die Bilanzen ist gering. Ohne Berechnung von betrieblichen Energieverbräuchen und Methanverlusten liegen die Energiebilanzen in Abhängigkeit der Kapazität des LPS zwischen 100 und 500, des HPS zwischen 200 und 800. Bei Berücksichtigung dieser Parameter liegen die primärenergetischen Amortisationszeiten in Abhängigkeit der Kapazität bei dem LPS zwischen 0,5 und 2,5 Monaten, bei dem HPS zwischen 0,3 und 1,2 Monaten. Wenn die Energiebilanz der gesamten Kette (Energiepflanze, Gülle, Vergärung, Aufbereitung, Treibstoff) bei Vergärung einer Mischung von 85 % Pflanze und 15 % Rindergülle in 3000 m³-Betonfermentern betrach-

zum für ein genormtes Gas ausgelegt werden kann, um die niedrigstmöglichen Abgas- und Verbrauchswerte zu erreichen. Für die Einspeisung in Erdgasnetze ist dieser hohe Trocknungsgrad nicht erforderlich, sondern nur der Taupunkt bei der Bodentemperatur des jeweiligen Leitungsdruckes. Da der energetische Aufwand für die Trocknung aber nicht ins Gewicht fällt, wird dieser hohe Standard in der Regel beibehalten und nur auf ausdrücklichen Kundenwunsch geändert.

Grünes Gas® kann mit gleichbleibend hoher Qualität in das Erdgasnetz eingespeist werden, da es den gleichen Wobbeindex und Brennwert hat und die Anforderungen an Gasbegleitstoffe der DVGW G 260 erfüllt. Die Methangehaltsschwankungen betragen ca. 1 %. Bei der öffentlichen Gasversorgung kann es einen erheblichen Beitrag leisten, weil das Potential zwischen 20 bis 30 Mrd. m³ pro Jahr beträgt¹. Es kann aus dem Erdgasnetz zu beliebigen Anwendungen entnommen und z.B. zum *Benchmarking* in privaten oder öffentlichen Gebäuden eingesetzt werden, um den Primärenergieeinsatz entsprechend der Energieeinsparverordnung² zu reduzieren. Bei Einsatz in Häusern mit Passivhausstandard können *bis zu 20 Mio. Wohnungen* mit Biogas und Gas aus Biomasse energetisch voll versorgt werden, wenn das Gas z.B. dezentral in hocheffizienten Brennstoffzellen konvertiert wird. Damit wird ein erheblicher *Beitrag zur regenerativen Vollversorgung* geleistet.

Das Verfahren kann so ausgelegt werden, dass Kohlendioxid in technischer Reinheit gewonnen, verflüssigt und abgefüllt werden kann. Preise liegen je nach Reinheit zwischen 0,1 und 1 EURO pro kg. Kohlendioxid kann in der Lagerhaltung zur Konservierung von Obst, Getreide, Kartoffeln etc. oder in Aquakulturen und Treibhäusern als Dünger verwendet werden. Der CO₂-Düngerbedarf beträgt in letzteren ca. 100 t pro ha und Jahr. Mit CO₂-Düngung wachsen Gemüse 20 bis 40 % schneller, der Ertrag erhöht sich um ca. 30 % und die Vegetationszeit wird erheblich verkürzt. Als Trockeneis in Pelletform kann es zu Reinigungszwecken dienen und Sandstrahlen ersetzen. In der chemischen Industrie lassen sich z.B. Polycarbonate herstellen und daraus Produkte formen, die als grüne langlebige Produkte eine hohe Attraktivität genießen.

1 Der grüne Teil des fossilen Gasrechtes. Positionspapier des Fachverbandes Biogas e.V. zur Sachverständigenanhörung zur Novellierung des Energiewirtschaftsrechtes am 24. Sept. 2001 in Berlin

2 Energieeinsparverordnung - EnEV BGBl. Jahrgang 2001, Teil I Nr. 59, 21. Nov. 2001, S. 3085-3102

7 Ausblick

Die Gasaufbereitung ist eine Schlüsseltechnologie, die bei entsprechender Förderung das Einsatzspektrum von Methan und Kohlendioxid in Biogas wesentlich erweitern kann.

Anschriften der Autoren:

Wolfgang Tentscher

eco Naturgas Handels GmbH

Max-Eyth-Allee 22

14469 Potsdam

www.gruenesgas.de, www.biogas4all.de, www.biogas4all.com

Morgan Jansson

Flotech Limited Sweden

Box 7018

S-17407 Sundbyberg, Sweden

morgan.jansson@flotech.com

Gasaufbereitung mittels Tiefemperaturrektifikation

R. Boback
ARGE Biogastankstelle Anklam

Es folgen die Folien des Vortrags.



**Gasaufbereitung mittels
Tiefemperaturrektifikation**

Workshop FAL/FNR „Aufbereitung von Biogas“ 17. - 18. 06. 2003
Dr. Ralf Boback ARGE Biogastankstelle Anklam GbR

Focus & Motivation
Aufgabenstellungen der
kryogenen Biogastrennung
Pilotvorhaben Anklam
Rahmenbedingungen

1

ARGE Biogastankstelle Anklam c/o PRV GmbH, Augustastr. 18 17033 Neubrandenburg

Focus & Motivation der Aufbereitung von Biogasen

- Ausbau der verfügbaren Nutzungsoptionen für Biogas
- Erschließung neuer technologischer Möglichkeiten
- Imageverbesserung von Biogas („sauber & umweltfreundlich“)
- Weitgehende stoffliche Nutzung des Gases durch CO₂ Gewinnung, Beitrag zur Ressourcenschonung
- Verbesserungen in der Wertschöpfungskette „Biogas“

Gegenstand

- Kryotechnische Trennung Biogas zu Methan und CO₂
- Reinheiten > 98% für den CNG – Einsatz bzw. Aufbereitung in „potentiell netzfähiger“ Qualität
- technologischer Einsatz der Mikrosystemtechnik für Gase

2

Aufgaben der Biogasbehandlung

- Anreicherung CH₄ > 98% min.
- Einhaltung zulässiger Grenzwerte für Begleitgase (bes. H₂S, H₂O, Inertgase), Anpassung des Gases an die technische Infrastruktur
- Realisierung eines wirtschaftlichen Speicherkonzepts
- Verdichtung des Produkts für den CNG – Einsatzfall > 200 bar
- Sicherung einer hohen Betriebs- und Ausfallsicherheit
- Im Vorhaben zusätzlich: spezifikationsgerechte prozeßintegrierte CO₂ Gewinnung

3

Typische Biogasbestandteile

| Item | Biogas | Ziel CH ₄ Gas | Ziel CO ₂ technisch | CO ₂ Food |
|-----------------------|---|---|--------------------------------|---|
| CH ₄ | ca. 55-60% | > 98% min. | < 0,4% | < 30 ppm |
| CO ₂ | ca. 35-40% | < 0,2 Mol% | > 96% | > 99,9 % |
| H ₂ O | Sättigung | < 5°C DTP 2,5 bar | < -80°C DTP | < 32 ppm |
| H ₂ S | 400 – 4500 ppm | < 5 ppm | < 1ppm | < 0,1 ppm |
| org. S - Verbindungen | ca. 1/10 Vol. % des H ₂ S Gehalts COS (Kohlenoxidsulfid), SO ₂ , CS ₂ (Schwefelkohlenstoff) Mercaptane | lt. Standard Summe S < 15ppm | < 1 ppm | Gesamt S < 0,1 ppm |
| O ₂ | 0,4% typ. | max. 0,5% | n.v. | < 30 ppm |
| N ₂ + Ar | < 1,5% | < 1,5% | < 1,5% | < 1000 ppm |
| sonstige | H ₂ bis 1,5%, NH ₃ , höhere KWS, Alkohole, Mercaptane, sonst: flüchtige org. Verbindungen | 15 -20 mg THT / Nm ³ nach Odorierung | | Mercaptane, Sulfite < 0,1 ppm NH ₃ < 25 ppm |
| Standards | n.v. | DVGW 260/262 | n.v. | IGC / AGA |

4

Biogas - Anmerkungen

- Zusammensetzung schwankend, Energiegehalt ca. 5,5 - 6,2 kWh / Nm³
- **keine nennenswerten Si- Cl- und F- Bestandteile (Vorteil zu Klärgas)**
- Gesteuungskosten Erzeugung Biogas in Kofermentation mit Mais, ohne Kostenblock BHKW:

Schätzung ca. 2/3 der Betriebskosten einer Verstromung
Richtwerte um 0,12 – 0,16 EUR / Nm³
ABER: NICHT EINSPEISEFÄHIG!

- Bewertung 1m³ Rohgas bei BHKW - Verstromung nach EEG:
ca. 0,16 - 0,18 EUR / Nm³ (Tendenz sinkend – 0,1 ct/a)
nur Verstromung ohne Wärmeverkauf (typisch)
- **Hinweis: mit der Einführung von Trockengärverfahren Senkung der Erzeugungskosten zu erwarten, bei günstiger Bilanz Störstoffe, in näherer Zukunft marktwirksam**

5

Methananreicherung

- Entwicklungsziel LNG – Qualität 99,8%, Nutzung als CNG bzw. netzfähig
- Entschwefelung: Vorbehandlungsaufwand (bes. der biologischen Entschwefelung + Feinreinigung)
- Abgabe ab kryogener Anlage bei ca. 40 bar und Umgebungstemperatur an CNG - Verdichter bzw. Ausspeisung HD - Netz
- Technologische Option: Zwischenspeicherung als LNG, aber: deutliche Zusatzkosten für Energie + Kältetechnik

6

Kohlendioxid

- Einsatzfälle für CO₂ in technischer Qualität
- Lebensmittelqualität z.Zt. nicht angestrebt
- Industriereinigung, Trockeneisstrahlen, Werften, pH-Wert Regulierung von Abwässern, Landwirtschaft: Silierung etc., CO₂ Markt D ca. 600.000t p.a.
- Detailuntersuchung zur regionalen Marktlage Anklam: Studie Rossow & Partner: „Analyse der Bedingungen und der Chancen des Marktzugangs für Technische Gase aus nachhaltiger biologischer Erzeugung“
- Ergebnis: regionaler CO₂ Markt für Trockeneisprodukte ausreichend aufnahmefähig

7

Kohlendioxid - Trockeneisstrahlen

- Trockeneisstrahlen, Pellets werden mit Druckluft auf die zu reinigende Oberfläche geschossen
- Sublimation der Pellets beim Aufprall, kein Anfall zusätzlicher Lösemittel
- Systeme breit am Markt präsent, Bedarf je Arbeitsplatz ca. 100 kg / CO₂ je Stunde

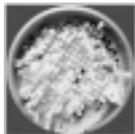
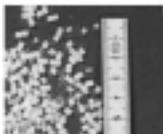


Foto: Green Tech
Trockeneisstrahlanlagen

8

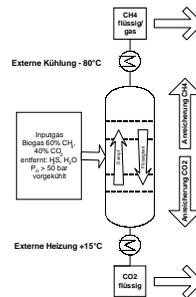
Pilotvorhaben Anklam

- FNR gefördertes Projekt - Pilotanlage Anklam
Laufzeit ab 05/2003 2 Jahre, Antragsteller: ARGE Biogastankstelle Anklam GbR
- Ergänzung der BGA Anklam um eine Gasaufbereitungsanlage
- Nennkapazität 4,96 Mio KWh p.a., weiter skalierbar
- Projektierte Inputkapazität Biogas: 100 m³/h
- Standort an der B109, benachbarte HD Leitung der e.dis

9

Destillative Trennung

- sehr unterschiedliche Siedepunkte der Gaskomponenten bei Betriebsdruck um 50 bar: CH₄ ca. - 80°C; CO₂ ca. +15°C
- sonstige Begleitgase sind separat zu entfernen
- thermische Trennung bei > 50 theoretischen Trennböden
- gleichzeitige Heizung und Kühlung im Gleichgewichtszustand, erfordert sorgfältige thermodynamische Auslegung
- Vakuum - Isolation zur Minimierung externer Wärmeeinstrahlung
- anspruchsvolles Phasenübergangsverhalten des Stoffsystems CO₂ / CH₄ / Inertgase



10

Experimentelle CO₂ / CH₄ Trennanlage



Foto: Sabowa GmbH

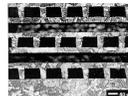


Foto: FZK



Foto: FZK

- Einsatz mikrosystemtechnischer Komponenten des FZ Karlsruhe
- sehr gute Skalierbarkeit erwartet
- realisierte Versuchsanlage 8m³ (Sabowa GmbH 1999)
- zu erwartender Energieaufwand ca. 0,75 kWh_{el} / Nm³ Input - Rohgas

11

Wirtschaftlichkeitsbewertung

- Gesteigungskosten Biogas rücken in den Vordergrund, Bewertungsspektrum: Gesteigungskosten Erzeugung von Biogas bis zu den Opportunitätskosten einer Verstromung nach EEG
- Vergleichserlös Gasnutzung unter EEG – Bedingungen je m³ Biogas: typ. 0,16 – 0,18 EUR / Nm³ (nur Verstromung)
- Erlösbestandteile
 - CO₂ Abgabepreis für Trockeneispellets
 - CH₄ zum Erdgaspreis ab CNG Tankstelle
- Energieverbrauch ca. 0,75 kWh el. / Nm³ Input
- energetische Alternative: Flüssigstickstoff als Kälteüberträger

14

Rahmenbedingungen

- Aufrechterhaltung des EEG erforderlich – Biomethan bleibt weiterhin steuerlich bevorzugt
- bis Ende 2008 Steuerbefreiung für Erdgasantrieb, forcierte Flottenexpansion für Erdgasfahrzeuge durch die Gaswirtschaft
- dahin Umsetzung der Verbändevereinbarung: Einspeisung von Gasüberschüssen in Verteilernetze von Vorteil, vorher: Insellösungen
- Verbesserungen der Einspeisebedingungen wünschenswert (Rechtssicherheit, Preise, techn. Einspeisebedingungen)
- damit neue Nutzungskonzepte von Biogas tragfähig – dezentrale landwirtschaftliche Erzeugung, Verbrauch in umweltsensiblen Ballungsräumen an günstigen Standorten

15

Vielen Dank!

ARGE Biogastankstelle Anklam

Augustastr. 18

17033 Neubrandenburg

Tel. 0395 / 7782125

nr@rossow.de

Mikrobiologische Entschwefelung von Biogas

S. Prectl, R. Schneider, T. Anzer, M. Faulstich

ATZ EVUS, Entwicklungszentrum für Verfahrenstechnik, Sulzbach-Rosenberg

1 Einleitung

In der Natur existieren eine Vielzahl von Mikroorganismen, die in der Lage sind, Schwefel oder reduzierte Schwefelverbindungen zu oxidieren. Diese Mikroorganismen sind Bestandteil des zur Aufrechterhaltung des ökologischen Gleichgewichts notwendigen Schwefelkreislaufes.

Die in Vergärungsanlagen eingesetzten Substrate, die unterschiedliche Schwefelgehalte aufweisen, werden durch anaerobe Mikroorganismen zum Energieträger Biogas umgesetzt.

Neben den Hauptbestandteilen Methan und Kohlendioxid enthält Biogas auch Schwefelwasserstoff (H_2S), der bei den anaeroben Abbauprozessen gebildet wird. Typische Konzentrationen liegen bei Biogasen aus der Vergärung von landwirtschaftlichen Reststoffen, Bioabfällen, Speiseabfällen und bei Klär- oder Deponiegasen im Bereich 0,2-0,5 Vol% (2.000-5.000 ppm). Beim anaeroben Abbau von Schlempe bzw. bei der anaeroben Abwasserreinigung in der Papierindustrie können H_2S -Konzentrationen von bis zu 30.000 ppm entstehen /Köberle, 1999/.

Der Beitrag befasst sich zunächst mit den Eigenschaften und der Entstehung von Schwefelwasserstoff. Ausgehend von den mikrobiologischen Grundlagen zur Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen erfolgt anschließend die Beschreibung der etablierten technischen Verfahren zur mikrobiologischen Entschwefelung von Biogas. Ergänzt wird dieses Kapitel durch aktuelle Forschungsaktivitäten der Verfasser. Ein kurzer Ausblick rundet den Beitrag ab.

2 Eigenschaften von Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, mit dem sowohl für den Menschen als auch für den Betrieb einer Anlage eine Reihe von Gefahren und Problemen verbunden sind. Auf den Menschen wirkt H_2S stark toxisch. Es greift die Schleimhäute der Augen und der Atemwege an und ist bei höheren Konzentrationen in kürzester Zeit tödlich. Eine besondere Gefahr besteht in diesem Zusammenhang auch in den Auswirkungen des H_2S auf die Geruchswahrnehmung des Menschen. Während es in geringeren, noch relativ ungefährlichen Konzentrationen sehr intensiv und unangenehm nach faulen Eiern riecht, tritt bei Konzentrationen über 200 ppm eine Lähmung der Geruchsnerven ein. Die genauen Werte über die Auswirkungen verschiedener Schwefelwasserstoffkonzentrationen in der Atemluft des Menschen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Wirkung unterschiedlicher Schwefelwasserstoffkonzentrationen in der Atemluft auf den Menschen [verändert nach Fischer, 2000]

| | |
|----------|--|
| 0,1 ppm | Geruchsschwelle |
| 10 ppm | MAK-Wert |
| 100 ppm | Reizempfindung an Schleimhäuten von Augen und Atemwegen, Speichelfluss, Hustenreiz |
| 200 ppm | Verlust der Geruchsempfindung |
| 500 ppm | Kraftlosigkeit, Schwindel, Benommenheit lebensgefährlich in 30 Minuten |
| 1000 ppm | Krämpfe, Bewusstlosigkeit tödlich in wenigen Minuten |
| 5000 ppm | tödlich in wenigen Sekunden |

Für den Betrieb einer Biogasanlage wirkt sich vor allem die stark korrosive Wirkung von H_2S negativ aus. Betroffen sind hiervon alle Teile, die mit dem H_2S in Berührung kommen, in besonderem Maße das Blockheizkraftwerk (BHKW). Deshalb empfehlen viele Hersteller von BHKW zur Verstromung von Biogas einen H_2S -Gehalt von 150 ppm nicht zu überschreiten. Tabelle 2 zeigt die deutlich reduzierte Standzeiterwartung mit steigender H_2S Konzentration.

Tabelle 2: *Standzeiterwartung von Schmierölen und Zündkerzen bei BHKW in Abhängigkeit vom H₂S-Gehalt im Biogas [Köhler, 1999], bh = Betriebsstunden*

| H ₂ S -Konzentration | Betriebseinschränkung | Standzeiterwartung |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| < 250 ppm | bestmöglich/uneingeschränkt | 800 – 1000 bh |
| 250 – 450 ppm | erhöhter Wartungsaufwand | 400 – 500 bh |
| > 450 ppm | hoher Wartungsaufwand | max. 300 bh |

3 Kreislauf des Schwefels

Neben dem Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorkreislauf ist der Kreislauf des Schwefels zur Aufrechterhaltung des Naturhaushalts von entscheidender Bedeutung. Abbildung 1 veranschaulicht die dabei ablaufenden abiotischen und biotischen Umwandlungsvorgänge.

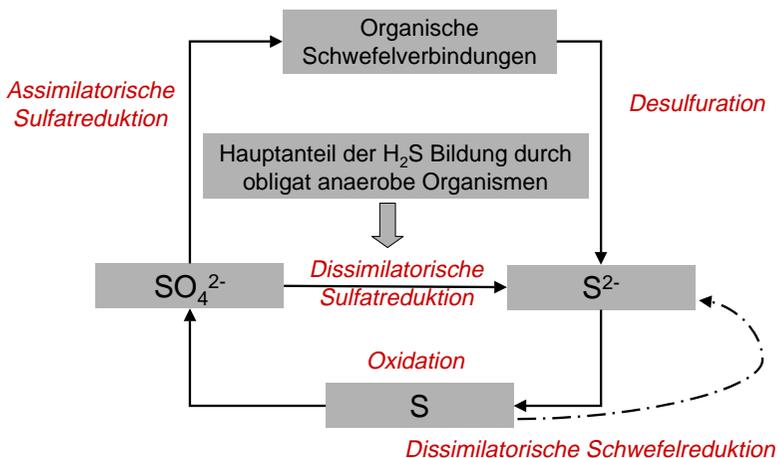


Abbildung 1: *Kreislauf des Schwefels nach Schlegel, 1992*

Bei der assimilatorischen Sulfatreduktion wird Sulfat zur Stufe des Sulfids reduziert und in organisch gebundener Form in den Proteinen der

Lebewesen vorübergehend fixiert. Schwefel liegt deshalb in allen lebenden Organismen hauptsächlich in Form von schwefelhaltigen Aminosäuren, beispielsweise Cystein oder Methionin vor.

Bei der anaeroben Zersetzung der organischen Substanzen erfolgt eine Abspaltung der Mercaptogruppen durch Desulfurasen. Die Bildung von Schwefelwasserstoff während der anaeroben Mineralisation wird deshalb als Desulfuration bezeichnet.

Die überwiegende Menge des in der Natur auftretenden Schwefelwasserstoffs entsteht jedoch durch die dissimilatorische Sulfatreduktion durch Desulfurikanten /Schlegel, 1992/.

4 Mikrobiologische Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen

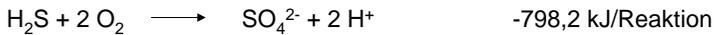
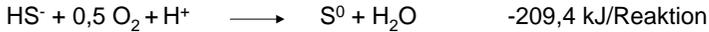
Zur Energiegewinnung durch Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen ist eine Reihe von Mikroorganismen fähig, die häufig obligat chemolithoautotroph leben und auf Kohlendioxidfixierung angewiesen sind. Andere, beispielsweise Thiobacillus novellus, wachsen auch mit organischen Verbindungen als Energie- und Kohlenstoffquellen. Untersuchungen von Sergei Winogradsky an farblosen Schwefelbakterien führten zur Entdeckung der Autotrophie bei chemolithotrophen Organismen. Damit konnte erstmals eine direkte Umsetzung von Kohlendioxid in organische Kohlenstoffverbindungen ohne die Beteiligung von Chlorophyll nachgewiesen werden. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht schwefeloxidierender Bakterien.

Die Thiobacilli, als Vertreter der Bacteria, leben in der Regel aerob im mesophilen Temperaturbereich. Sulfolobus ist ein extremophiles Archaeobakterium das in sauren, heißen Quellen vorkommt, wo vorwiegend magmatischer Schwefelwasserstoff oxidiert wird.

Der Energiegewinn durch die Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen und die Kohlenstoffassimilation bei chemolithoautotrophen Schwefelbakterien ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

Die reduzierten Schwefelverbindungen fungieren als Elektronendonatoren. Die freiwerdenden Elektronen werden über die Atmungskette auf Sauerstoff übertragen. Dabei wird Energie frei, welche zur Bildung von ATP genutzt wird.

Die Fixierung des CO₂ erfolgt mit Hilfe von NADH₂ und ATP über den CALVIN-Zyklus. Die zur Regenerierung von NADH₂ benötigten Elektronen werden ebenfalls aus den reduzierten Schwefelverbindungen bezogen.



Als Endprodukt bei der Oxidation verschiedener Schwefelverbindungen entstehen elementarer Schwefel und energetisch begünstigt Sulfat.

Unter technischen Gesichtspunkten ist allerdings die Bildung von elementarem Schwefel vorzuziehen /Janssen 1998/. Dabei werden folgende Vorteile erzielt:

- Bei der Teiloxidation zum elementaren Schwefel ist nur ein Viertel des Sauerstoffeintrages erforderlich. Dadurch können kleinere Verdichtergrößen realisiert werden.
- Elementarer Schwefel ist in Wasser nur mäßig löslich (0,176 mg S l⁻¹) und kann somit leichter abgeschieden werden als Sulfat /Schlegel, 1992/.
- Die Bildung von elementarem Schwefel läuft schneller ab, als die Sulfatbildung /Buisman, 1991/.
- Bei der Bildung von Sulfat entsteht Schwefelsäure, welche zur Aufrechterhaltung der pH-Wert Bedingungen neutralisiert werden muss.

Die Sulfidoxidation muss durch Einstellen entsprechender Verfahrensparameter kinetisch kontrolliert werden, um elementaren Schwefel als Produkt zu erhalten.

5 Technische Umsetzung

5.1 Mikrobiologische Entschwefelung direkt im Fermenter

Das bisher gängigste Verfahren zur Reduzierung des Schwefelwasserstoffgehalts in Biogas ist die direkt im Fermenter stattfindende biologische Entschwefelung, deren Verfahrensprinzip in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist.

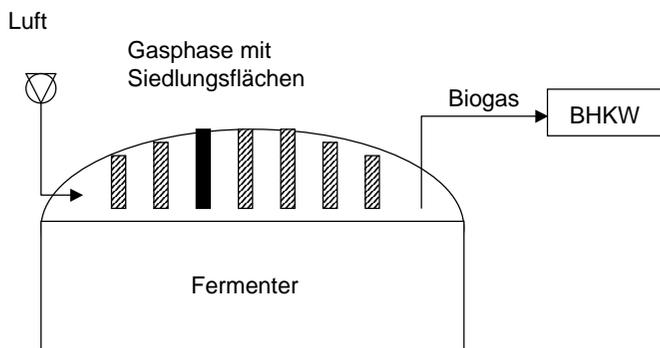


Abbildung 3: Mikrobiologische Entschwefelung direkt im Gasraum des Fermenters

Für den biologischen Abbau von Schwefelwasserstoff sind im Substrat vorhandene Mikroorganismen verantwortlich, die auf aerobem Weg H_2S zu Schwefel bzw. Schwefelsäure umsetzen.

Sauerstoff der aufgrund der anaeroben Bedingungen im Gärbehälter nicht vorhanden ist, muss zudosiert werden. Die erforderliche Mindestmenge wird durch die Stöchiometrie der Abbaureaktionen vorgegeben. Aufgrund der schlechten Steuerbarkeit ist jedoch eine deutlich überschüssige Zugabe von Luft erforderlich. In der Praxis ergibt sich ein Bedarf von bis zu 10 % Luft im Biogas /Köberle,1999/.

Entscheidend für die Effizienz der Entschwefelung direkt im Gasraum ist eine ausreichend große Oberfläche für die Immobilisierung der Bakterien. Geeignet sind beispielsweise güllebenetzte Oberflächen im Gasraum des Fermenters oder in einem Nachgärbehälter (z.B. Schwimmdecken). Reicht die vorhandene Oberfläche nicht aus, müssen zusätzliche Einbau-

ten, z.B. Holzbretter oder Kunststoffvliese, installiert werden. Aus dem praktischen Betrieb ergibt sich, dass mit einer Siedlungsfläche von 1 m² etwa 20 m³/d Gas bei 20 °C gereinigt werden können /Köberle, 1999/.

Zum Einsatz kommt dieses sehr kostengünstige Verfahren fast ausschließlich in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Eine Erhebung von Oheim, /1999/ an deutschen Biogasanlagen zeigt, dass diese sehr einfache Variante der mikrobiologischen Entschwefelung bei über 90 % aller Anlagen eingesetzt wird.

Unter optimalen Bedingungen kann eine Entschwefelungsrate von 95 % erzielt werden /Schulz 1996/. Das Verfahren erfordert sowohl geringe Invest- als auch Betriebskosten.

Oechsner, /1999/ untersuchte 52 landwirtschaftliche Biogasanlagen in Baden-Württemberg mit biologischem Entschwefelungsverfahren. Im Rahmen der Untersuchung wurden stichprobenweise Schwefelwasserstoffmessungen durchgeführt. Bei 54 % der betrachteten Betriebe lag der H₂S-Gehalt im gereinigten Gas trotz Entschwefelung über 500 ppm, bei 15 % der Betriebe sogar über 2.000 ppm.

Reingaskonzentrationen von kleiner 200 ppm Schwefelwasserstoff lassen sich mit dem biologischen Entschwefelungsverfahren direkt im Gasraum des Gärbehälters nur dann zuverlässig einhalten, wenn die Biogasanlage und die Entschwefelungseinrichtung optimal betrieben und überwacht werden. Insbesondere schwankende Rohgaskonzentrationen wirken sich negativ auf die Abbauleistung aus.

Durch den Sauerstoffeintrag in den Gärbehälter wird die anaerobe Umgebung der biogasproduzierenden Bakterien gestört. Es entstehen Zonen, in denen aerobe Bedingungen herrschen, was zu einer Reduktion der Biogasproduktion und einer Verschlechterung der Biogasqualität führen kann. Durch Desulfurikanten erfolgt eine Neubildung von H₂S, da die Stoffwechselprodukte elementarer Schwefel und Sulfat nicht aus dem System ausgetragen werden. Durch Bildung von Schwefelsäure können stark saure Zonen entstehen, in denen kein Biogas produziert und vermehrt Korrosion festgestellt wird. Ablagerungen von elementarem Schwefel können zu Verstopfungsproblemen beispielsweise an Rohrleitungen führen.

Besonders schwankende Rohgaskonzentrationen beeinflussen die mikrobiologische Entschwefelung direkt im Gasraum des Fermenters negativ. Reingaskonzentrationen kleiner 200 ppm sind deshalb nicht zuverlässig einhaltbar.

5.2 Mikrobiologische Entschwefelung in einem separaten Biowäscher

Bei der Entschwefelung von Biogas in nachgeschalteten, separaten Biowäschern / Filtern werden, wie bei der direkten Entschwefelung im Gasraum des Gärbehälters, Mikroorganismen zur H_2S -Entfernung eingesetzt.

Der Unterschied und damit große Vorteil gegenüber der Entschwefelung im Gärbehälter besteht in der räumlichen Trennung der Biogasproduktion und der Entschwefelung. Diese findet in einem separaten Reaktor statt, der z.B. zwischen Gärbehälter und Gasspeicher geschaltet wird.

Abbildung 4 zeigt den typischen Aufbau eines Biowäschers zur mikrobiologischen Entschwefelung und Abbildung 5 ein Photo einer großtechnischen Anlage.

Bei der mikrobiologischen Entschwefelung in Biowäschern bzw. -filtern sind die Mikroorganismen auf unterschiedlichen Trägermaterialien in Form eines Biofilms immobilisiert.

Das zu reinigende Biogas durchströmt, nach Luftdosierung, das Trägermaterial von unten nach oben und der im Biogas enthaltene Schwefelwasserstoff wird, durch Stoffübergang von der Gas- in die Flüssigphase, im Biofilm absorbiert. Anschließend erfolgt die mikrobielle Oxidation des im Biogas enthaltenen Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel bzw. Sulfat. Aufgrund des stabileren Anlagenbetriebes ist die Bildung von elementarer Schwefel vorteilhaft.

Regelmäßige Spülungen wirken einem Verstopfen der Trägermaterialien entgegen und halten den Druckverlust in der Kolonne klein. Gleichzeitig werden die Mikroorganismen auch mit den benötigten Nährstoffen und Spurenelementen sowie Wasser versorgt. Die Spülflüssigkeit tritt am Boden des Filters aus und gelangt von dort in den Pumpensumpf. Abhängig von der Schwefelwasserstofffracht im Rohgas erfolgt ein teilweiser Ersatz der gebrauchten Spülflüssigkeit durch frische Spülflüssigkeit. Die gebrauchte Spülflüssigkeit stellt aufgrund ihrer Schwefelbeladung einen guten Bodenverbesserer dar und kann auf die Felder ausgebracht werden.

Mit den Biowäschern bzw. -filtern können bei entsprechender Auslegung Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Reingas von weniger als 200 ppm zuverlässig erreicht werden. Somit stellt diese Art der Entschwefelung ein sehr kostengünstiges, wartungsarmes und effektives Verfahren.

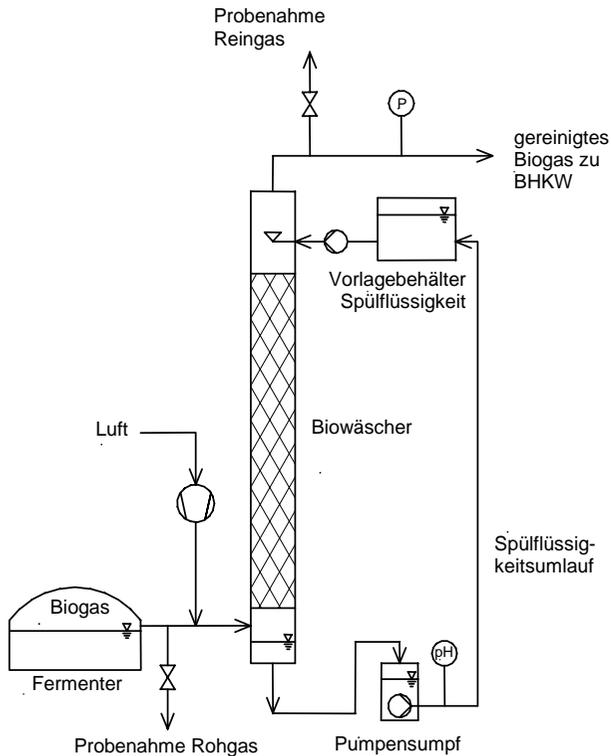


Abbildung 4: Verfahrensschema eines biologischen Wäschers
/ATZ EVUS, 2001/

ren dar. Durch die separate Entschwefelung in einer nachgeschalteten Kolonne lassen sich Korrosionsprobleme im Fermenter vermeiden und es fallen keine Reststoffe zur Entsorgung an.

5.3 Kombinierte Verfahren

Das beispielsweise von der Fa. PAQUES, Balk (NL), entwickelte THIO-PAQ-Verfahren zur Entschwefelung von Biogas kombiniert die Schritte Natronlaugenwäsche und mikrobiologische Oxidation von Hydrogensulfid in einem Verfahren. Das Verfahrensschema ist in Abb. 6 dargestellt.

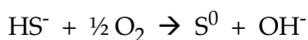


Abbildung 5: BioSulfex[®]-Verfahren; Beispiel landwirtschaftliche Biogasanlage (Rohgasmenge 260 m³/h, Rohgas 2.500 ppm H₂S, Reingas mind. < 300 ppm H₂S, Leistungsbedarf im Dauerbetrieb < 1kW_{e,l})

Das Rohgas wird von unten nach oben über einen mit Füllkörpern gefüllten Waschturm geführt. Im Gegenstrom dazu wird über die Füllkörper eine Waschflüssigkeit, üblicherweise verdünnte Natronlauge, mit einem pH-Wert von 8,5 verrieselt. Dadurch wird der Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung chemisch absorbiert:



Nach der Beladung mit Hydrogensulfid wird die Waschflüssigkeit in den Bioreaktor gefördert. Im Bioreaktor befinden sich Bakterien, die unter Sauerstoffzufuhr in der Lage sind das Hydrogensulfid zu elementarem Schwefel zu oxidieren.



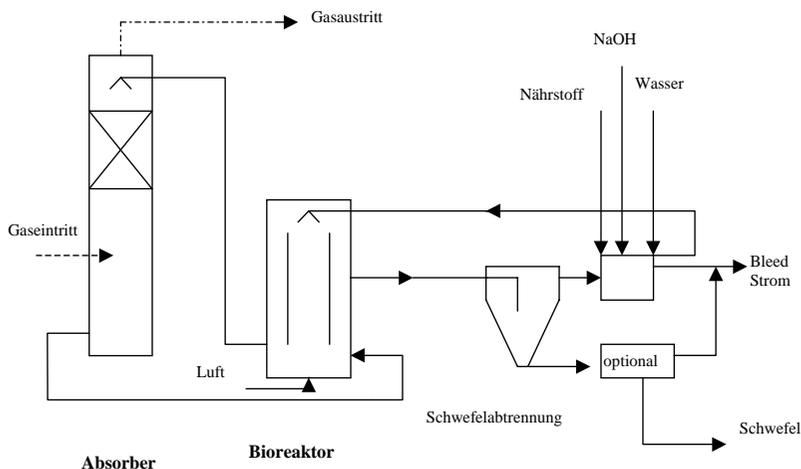


Abbildung 6: THIOPAQ-Verfahren zur Biogaseschwefelung [Paques, Firmeninfo/

Durch diese Reaktion werden die vorher gebundenen OH^- - Ionen wieder freigesetzt und damit die Waschflüssigkeit regeneriert. Die Fa. PAQUES gibt die hierdurch erzielte Regenerierungsleistung mit max. 94 % an / Firmeninformation Paques 2000/.

Neben dem gebildeten elementaren Schwefel wird ein kleiner Anteil (ca. 5 %) des zugeführten Hydrogensulfid bis zur Schwefelsäure oxidiert, die durch Zugabe von Lauge neutralisiert werden muss.

Der erzeugte Schwefel wird mit Hilfe einer Absetzeinheit abgetrennt. Der abgetrennte Schwefel (etwa 10-20 % TS) kann optional über eine Zentrifuge bis auf einen TS-Gehalt von 60 % entwässert werden.

Durch diese Verfahrensführung kann der Einsatz von Lauge im Vergleich zu herkömmlichen Neutralisationsverfahren, beispielsweise reine Natronlaugewäscher, drastisch gesenkt werden. Die Einsparung an Waschflüssigkeit beträgt ca. 75 %.

Ein Nachteil des Verfahrens liegt in den hohen Investitionskosten. Die Kombination zweier Verfahren bewirkt eine aufwändige Anlagentechnik, deren Einsatz vor allem bei kleineren Biogasanlagen oftmals keine Wirtschaftlichkeit ermöglicht.

Mit dem Verfahren sind Reingaskonzentrationen von kleiner 100 ppm Schwefelwasserstoff zu erreichen.

Das ATZ EVUS, Entwicklungszentrum für Verfahrenstechnik arbeitet seit mehreren Jahren in den Bereichen der Biogasgewinnung und Biogasaufbereitung.

Ziel eines aktuellen Vorhabens ist die Entwicklung eines effektiven, einfachen, robusten, wartungsarmen und kostengünstigen Verfahrens zur sicheren und langzeitstabilen Entschwefelung von Biogas, das beispielsweise einen sicheren Einsatz eines Oxidationskatalysators im Blockheizkraftwerk ermöglichen würde. Das Verfahren soll Reingaskonzentrationen von kleiner 20 ppm Schwefelwasserstoff, auch bei Konzentrationsspitzen im Rohgas sicher einhalten. Außerdem sollen allgemeine Kriterien zur Auslegung und zum Betrieb von Entschwefelungsanlagen erarbeitet werden. Hierzu wird die in Abbildung 7 gezeigte Technikums Versuchsanlage eingesetzt.

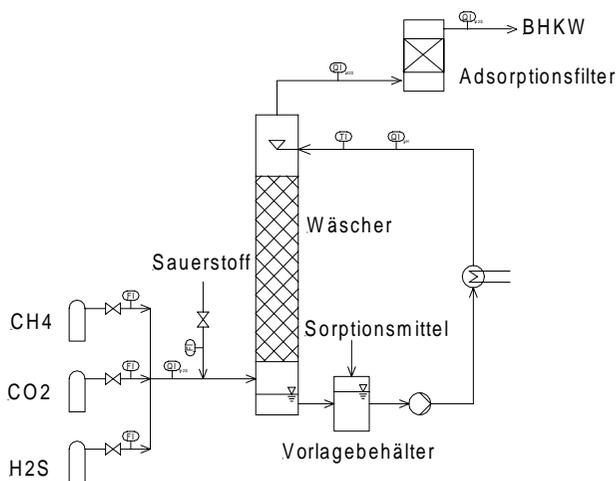


Abbildung 7: Verfahrensschema der ATZ EVUS-Technikums-Versuchsanlage

Die Untersuchungen erfolgen mit einem synthetischen Biogas aus Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff, die in beliebiger Konzentration zudosiert werden können.

Das Biogas wird in den Technikumreaktoren, die mit unterschiedlichen Füllkörpern und Trägermaterialien ausgestattet werden können gereinigt. Zur Feinreinigung des Biogases dient ein Adsorptionsfilter mit verschiedenen Reinigungsmassen.

Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt liegt in der Selektionierung und Kultivierung geeigneter Mikroorganismen, die ein schnelles Anfahren der Anlage, einen stabilen, effizienten Anlagenbetrieb mit dem Hauptprodukt elementarer Schwefel sicherstellen. Durch den Einsatz molekularbiologischer Methoden in Form beispielsweise von Gensonden soll zudem eine Prozessbegleitung und -überwachung ermöglicht werden.

6 Ausblick

Die mikrobiologische Entschwefelung ist in der Praxis das am häufigsten eingesetzte, da oftmals wirtschaftlichste, Verfahren zur Entschwefelung von Biogas. Die dabei noch offenen Fragestellungen wie beispielsweise verzögerte Anfahrphase und Schwankungen in der Reingaskonzentration bei unterschiedlichen Rohgaskonzentrationen, die bisher weitere Nutzungsmöglichkeiten von Biogas neben der Verwertung im Blockheizkraftwerk nicht zuließen, lassen sich durch entsprechende wissenschaftliche und praktische Untersuchungen jedoch lösen.

Die mikrobiologische Entschwefelung bietet das Potenzial die Hauptfracht an Schwefelwasserstoff in Biogas kostengünstig deutlich zu reduzieren und kann unter anderem in Kombination mit chemisch-physikalischen Verfahren Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Reingas von kleiner 20 ppm zukünftig sicherlich einhalten.

7 Literatur

- /1/ ATZ-EVUS, 2001: Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas; interner Bericht (2001)
- /2/ Buisman C.J.N., Ispeert P., Hof A., Janssen A.J.H., Hagen R., Lettinga G., 1991: Kinetic Parameters of a Mixed Culture Oxidizing Sulfide and Sulfur with Oxygen; *Biotech. Bioeng.* 38, pp 813 – 820
- /3/ Brock, Th., 1997: *Biology of Microorganisms*, Eighth Edition, Prentice-Hall, Inc., New Jersey

- /4/ Fischer M., 2000: Gefährdung durch Gase bei Arbeiten in Kanalisationsanlagen – Theorie oder tödliche Realität?; KA-betriebsinfo 30 (3), S. 939 - 942
- /5/ Janssen A.J.H., Meijer S., Bontsema J., Lettinga G., 1998: Application of the redox potential for controlling a sulphide oxidizing bioreactor; Biotech. Bioeng. 60, pp 147 – 155
- /6/ Köberle, E., 1998: Maßnahmen zur Verbesserung der Biogasqualität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen; Berichte zur 8. Biogastagung, Fachverband Biogas (Hrsg.), S. 41 - 54
- /7/ Köhler&Ziegler, 1999: Grenzwerte für Schadstoffe im Klärgas oder Deponiegas; Info zum Betrieb von BHKW
- /8/ Muche H., Oles J., Voß U., 1998: Biogas-Entschwefelung – Möglichkeiten und Grenzen; Technik anaerober Prozesse; DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz, Märkl, H., Stegmann, R., (Hrsg.), Hamburg, 7. – 9. Oktober.1998, S. 247 - 263
- /9/ Oechsner H., 1998: Erhebung von Daten an landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Baden-Württemberg, Agrartechnischer Bericht Nr. 28, Universität Hohenheim, Landesanstalt für landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen
- /10/ Oheimb von R., 1998: Betriebserfahrung mit Biogasanlagen. ATV-Seminar Biogas, Verwendung und Aufbereitung, Essen, 8./9. Februar 1999
- /11/ Schlegel H.G., 1992: Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- /12/ Schulz H., 1996: Biogas-Praxis-Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele. Ökobuch Staufen bei Freiburg

Anschrift der Autoren:

*Dr. Stephan Prectl, Dipl.-Ing. Ralf Schneider, Dipl.-Ing. (FH) Tobias Anzer,
Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich
ATZ EVUS, Entwicklungszentrum für Verfahrenstechnik,
Kropfersrichter Straße 6-8
92237 Sulzbach-Rosenberg
SPrectl@atz-evus.de
<http://www.atz-evus.de>*

Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung

T. Gabriel, T. Gottschau

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow

Der Bereich Biogas ist in Bewegung; die verbesserten staatlichen Rahmenbedingungen der letzten Jahre haben zum bekannten Zuwachs bei Biogasanlagen geführt. Mit dem Anlagenzuwachs sind jedoch auch die charakteristischen Probleme der klassischen motorischen Blockheizkraftwerks(BHKW)-Technologie verstärkt zu Tage getreten. Für die landwirtschaftliche Biogasanlage heißt dies, dass nur etwa ein Drittel der Brennstoffenergie zu Strom konvertiert wird. Die restlichen 2/3 fallen als Wärme an, die von den landwirtschaftlichen Betrieben oder deren Umfeld nur selten in nennenswertem Umfang genutzt wird.

Mit dem gestiegenen Anreiz der Stromvergütung im Rahmen des Gesetzes für den Vorrang erneuerbarer Energien (EEG) ist bei Betreibern von Biogasanlagen der Wunsch gewachsen, alternative Nutzungsmöglichkeiten mit einer größeren ökonomischen Vorzüglichkeit als mit dem klassischen Motor-BHKW erreichbar zu erproben. Bei den neueren Konversionstechniken ist in erster Linie die Brennstoffzelle zu nennen, bei den alternativen Nutzungsformen die Einspeisung von aufbereitetem Biogas ins Erdgasnetz oder die Nutzung als Kraftstoff.

Neue Konversionstechniken – alte Probleme

Die Veranstaltung zeigte, dass die bekannten Gasreinigungsprobleme von heute auch die Herausforderungen von morgen sein werden. Ob nun Gasmotor, Gasturbine, Brennstoffzelle, Biogas als Kraftstoff oder Gase-

inspeisung, allen genannten Verfahren gemeinsam ist, dass schwefelhaltige Bestandteile des rohen Biogases störend oder schädlich wirken. Eine Entschwefelung des Rohgases ist vor diesem Hintergrund bei allen Anwendungen notwendig und in der Praxis auch allgemein üblich. Das aus dem Klärgasbereich bekannte Probleme der Siloxane hingegen ist bei Biogas in der Praxis bislang ohne Bedeutung.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Biogasnutzung in Brennstoffzellen stellte sich heraus, dass Schwefelwasserstoff (H_2S), heute meist als Hauptschwefelverbindung im Rohgas angesehen, keineswegs die einzige Schwefelverbindung ist. Je nach Gärsubstrat wurden eine Vielzahl von Schwefelverbindungen gefunden, die zumindest für Brennstoffzellen ebenfalls potenziell schädlich sind. Der Problematik weiterer Schwefelverbindungen neben H_2S ist bislang noch nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt worden. Hier gilt es zunächst, die auftretenden Schwefelverbindungen qualitativ und quantitativ zu analysieren sowie die Entstehung der Schwefelverbindungen mit den eingesetzten Gärsubstraten zu korrelieren. Eine systematische Analyse dieses Bereiches steht bislang aus. In einem zweiten Schritt ist dann das mögliche Schädigungspotenzial der identifizierten Schwefelverbindungen festzustellen. Erst nach einer Bestandsaufnahme, welche mögliche Gefährdungen von bestimmten Schwefelverbindungen ausgehen, kann entschieden werden, ob eine Änderung oder Anpassung von Entschwefelungstechnologien notwendig ist.

Weiterhin wurde deutlich, dass das technische Potenzial heute eingesetzter Entschwefelungsanlagen und -methoden und die betriebliche Praxis zum Teil erheblich auseinander klaffen. Während unter Prüfstandbedingungen H_2S -Gehalte von unter 10 ppm erreicht werden, trifft man in der Praxis Gehalte von 200 ppm und auch deutlich darüber an. Neben der Optimierung der Betriebssicherheit von Entschwefelungsanlagen gilt es daher auch, die Schulung der Anlagenbetreiber, deren Kenntnisse über die Vorgänge in einer Biogasanlage oftmals nicht hinreichen, zu verbessern.

Ob darüber hinaus Weiterentwicklungen bei der Gasreinigung notwendig sind, konnte nicht abschließend beantwortet werden. Um endgültige Pflichtenhefte erstellen zu können, müssen Technologien wie die Mikrogasturbine oder die Brennstoffzelle als solche deutlich weiter entwickelt werden. Bei einem Markteintritt der Brennstoffzellen könnten durchaus andere Gasqualitätsparameter gefordert werden als bei den

heutigen Versuchsanlagen. In der Diskussion wurde aber die Zielvorstellung geäußert, möglichst alle Gasreinigungsaufgaben mit einem Verfahrensschritt zu erledigen.

Es wurde im Zuge der Diskussion auch deutlich, dass bei schwankenden Gasqualitäten, insbesondere bei einem niedrigen Methangehalt des Biogases, der Betrieb von Motoren und Gasturbinen noch weiter optimierbar ist.

Einspeisung von aufbereitetem Biogas in das Erdgasnetz

Intensiv und kontrovers diskutiert wurde die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Durch die gegenüber der Stromeinspeisung höhere Komplexität der Gaseinspeisung ist abzusehen, dass der technische und administrative Aufwand bei der Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz deutlich höher sein wird als bei der Stromeinspeisung. Hinzu kommen ungeklärte rechtliche Probleme.

Aufgrund der Gasverbraucher-Struktur und des bestehenden Regelwerks zum Gasnetz kann davon ausgegangen werden, dass eine gegenüber der direkten energetischen Nutzung (eventuell abgesehen von der Brennstoffzellentechnologie) deutlich aufwändigere Gasaufbereitung erforderlich sein wird. Inwieweit Spurengase bei der Gaseinspeisung entfernt werden müssen, die in der heute üblichen Praxis der direkten energetischen Nutzung von Biogas als irrelevant anzusehen sind, muss die Zukunft zeigen. Eine verbesserte Kenntnis der Zusammensetzung von Biogas im Detail ist für die Diskussion um die Gaseinspeisung von hoher Bedeutung. Diese Fragestellung fällt hier mit den offenen Fragen hinsichtlich der neueren Konversionsverfahren zusammen und sollte im Zuge der weiter oben genannten Untersuchungen berücksichtigt werden. Dies gilt in gleicher Weise für die Nutzung von Biogas als Kraftstoff, wenn dort Erdgasqualität gefordert wird.

Bevor die möglichen spezifischen Problemstellungen der Gaseinspeisung untersucht werden, bedarf es zunächst einer politischen Weichenstellung, ob und in welcher Form eine Gaseinspeisung in Deutschland möglich sein wird. Bis dahin können aufgrund der beschränkt zur Verfügung stehenden Fördermittel bezüglich der Gaseinspeisung allenfalls orientierende Arbeiten berücksichtigt werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass grundsätzlich für alle bislang bekannten Problemstellungen der Gasreinigung technische Lösungen, teilweise bereits im industriellen Maßstab, vorhanden sind. Wesentliche zukünftige Fragestellung ist daher die ökonomisch vertretbare Umsetzung der bekannten Verfahren insbesondere im Bereich landwirtschaftlicher Biogasanlagen. Die dazu notwendige evolutionäre Weiterentwicklung und Anpassung der bekannten Gasreinigungssysteme kann mit den vorhandenen Förderinstrumenten des Förderprogramms des BMVEL nur beschränkt bewältigt werden. Mehr denn je ist hier deshalb das Engagement der Marktbeteiligten gefragt. Darüber hinaus wurde einmal mehr deutlich, dass das Kenntnisniveau der Anlagenbetreiber ausgesprochen heterogen ist. Es ist zu erwarten, dass durch entsprechende Aus- und Weiterbildungsmaßnahmen, die das Verständnis der Anlagenbetreiber für ihre Biogasanlagen verbessern, viele Probleme bezüglich der Gasqualität gemindert oder verhindert werden können.

An dieser Stelle sei nochmals allen Referenten und Teilnehmern für ihre aktive und konstruktive Mitarbeit am Fachgespräch und dem Zustandekommen dieses Tagungsbandes gedankt. Ohne die Mithilfe und Unterstützung von Herrn Dr. da Costa Gomez, Geschäftsführer des Fachverbandes Biogas e.V., wäre die erfolgreiche Durchführung des Fachgespräche nicht in dieser Form möglich gewesen. Die Veranstalter danken Herrn Dr. da Costa Gomez für die gewährte Unterstützung.

Ein besonderer Dank geht an die Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), vertreten durch ihren Präsidenten Herrn Prof. Flachowsky, sowie Herrn Prof. Dr. Weiland und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für ihre Gastfreundschaft sowie die tatkräftige und umsichtige Hilfe bei der erfolgreichen Gestaltung und Durchführung des Fachgespräches.

Anschrift der Autoren:

Dr. Torsten Gabriel, Dr. Thorsten Gottschau

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

Hofplatz 1

18276 Gülzow

info@fnr.de

www.fnr.de